

Untersuchung der Spinrelaxation in GaN anhand spin- und zeitaufgelöster differentieller Reflektanzspektroskopie

Dissertation

zur Erlangung akademischen Grades
doctor rerum naturalium
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Diplomphysiker Kai Ubbo Ubben

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. J.-H. Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:

Prof. Dr. E. Kulke

Gutachter: Prof. Dr. H. Riechert

Prof. Dr. O. Benson

Prof. Dr. M. Oestreich

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2015

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen der Spinrelaxation in epitaktischen GaN-Schichten mit unterschiedlichen Donatorkonzentrationen und Versetzungsdichten mit Hilfe spin- und zeitaufgelöster differentieller Reflektanzspektroskopie präsentiert. Dabei wurden die optischen Anregungsbedingungen sehr sorgfältig gewählt. Neben der genauen Abstimmung der Anregungsenergie, unterstützt durch die Modellierung der differentiellen Reflektanz, wurden insbesondere spektral schmale Laserpulse verwendet. Diese erlauben eine selektive Anregung der untersuchten Übergänge. Es wurden Spinlebensdauern von 30 bis 170 ps bei tiefen Temperaturen für das freie A-Exziton bestimmt. In der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs ließ sich eine langsamere Spinrelaxation als für schwächer dotierte Proben nachweisen. Die längsten beobachteten Spinrelaxationszeiten zeigen freistehende GaN-Schichten hoher Materialqualität mit sehr geringen Versetzungsdichten.

In der Literatur besteht eine kategorische Unterteilung der Ergebnisse in lange elektronische Spinlebensdauern bis in den Nanosekundenbereich, erhalten mit Kerr-Messungen, und extrem kurze exzitonische Spinrelaxation in Reflektanz-Experimenten im (Sub-)Pikosenkundenbereich. Dieses Bild wird hier nicht bestätigt. Die beobachteten Spinrelaxationszeiten liegen eineinhalb bis zweieinhalb Größenordnungen über Ergebnissen, von denen bisher mit der hier verwendeten Methode berichtet wurde. Es wird gezeigt, dass die Beobachtungen extrem kurzer Spinrelaxationszeiten an anderer Stelle eine Folge der optischen Anregungsbedingungen sind. Die Verwendung sehr kurzer und damit spektral breiter Laserpulse, die eine selektive Exziton-Anregung verbieten, führt zu einem deutlich anderen zeitlichen Verhalten und stark verfälschten Ergebnissen. Diese Beobachtung löst den scheinbaren Widerspruch zwischen den beiden Ergebnisgruppen in der Literatur auf und bildet die Grundlage für weiterführende Untersuchungen.

Schlagwörter: Spinrelaxation, Galliumnitrid, III-V-Halbleiter, differentielle Reflektanzspektroskopie

Abstract

In this work, an investigation of spin relaxation in GaN epitaxial layers with different doping concentrations and dislocation densities is presented. The measurements were carried out by the means of spin- and time-resolved differential reflectance spectroscopy. The conditions of optical excitation were chosen with special care. In particular, spectrally narrow laser pulses were used to achieve selective excitation of the examined transitions in addition to the precise adjustment of the excitation energy, supported by the modeling of the differential reflectance. The spin relaxation times obtained for the free A exciton at low temperatures are in the range of 30 to 170 ps. In the proximity of the metal insulator transition, a slower spin relaxation was observed than for lower doping concentrations. The longest spin relaxation times were found in high quality, free-standing GaN layers with very low dislocation densities.

Existing results in the literature can be strictly grouped into long electronic spin lifetimes of up to a few nanoseconds, obtained with Kerr rotation, and extremely short spin relaxation in the (sub)picosecond range, measured with reflectance experiments. This picture cannot be confirmed here. The spin relaxation times observed here lie 1.5 to 2.5 orders of magnitude above the values previously reported using the same experimental method. It is shown that the instances of extremely fast spin relaxation are caused by the properties of the optical excitation. The use of ultra-short and thus spectrally broad laser pulses, which prohibits the selective excitation of excitons, leads to a significantly different temporal behavior and strongly distorted results. This finding elucidates the apparent conflict between the two groups of results and forms the basis for further investigations.

Keywords: spin relaxation, gallium nitride, III-V semiconductors, differential reflectance spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	vii
Wiederkehrende Formelzeichen	ix
1 Einleitung	1
1.1 Spintronik	1
1.2 Spindynamik in GaN	3
2 Grundlagen	7
2.1 Kristall- und Bandstruktur	7
2.2 Optische Eigenschaften	10
2.2.1 Klassische Betrachtung	10
2.2.2 Interbandabsorption und Absorptionsmodulation	11
2.2.3 Exzitonen	14
2.3 Spindynamik	17
2.3.1 Spinpolarisation und optische Orientierung	17
2.3.2 Spinrelaxation: Zeitkonstanten und Mechanismen	20
2.3.3 Spinrelaxation in GaN	22
3 Probencharakterisierung	25
3.1 Materialeigenschaften und Probenauswahl	25
3.2 Optische Eigenschaften	27
3.2.1 Lineare Reflektanz-Spektroskopie	27
3.2.2 Reflektanz-Spektren	29
4 Zeit- und spinaufgelöste Spektroskopie	37
4.1 Methodenübersicht und Experiment	37
4.2 Optische Anordnung und Messtechnik	41

Inhaltsverzeichnis

4.3	Polarisationsoptik	45
4.4	Lasereigenschaften	46
4.5	Angeregte Ladungsträgerdichte	51
5	Spinrelaxation in GaN	53
5.1	Datenaufbereitung und -auswertung	53
5.2	Transientenform und Wahl der Anregungsenergie	56
5.2.1	Spektrale Abhängigkeit	57
5.2.2	Modellierung der differentiellen Reflektanz	63
5.2.3	Wahl der Anregungsenergie	74
5.3	Spinlebensdauern in GaN	75
5.3.1	MBE-Schichten	75
5.3.2	Freistehende Schichten	80
5.4	Einordnung der Ergebnisse	82
6	Zusammenfassung und Ausblick	87
	Literaturverzeichnis	91
	Abbildungsverzeichnis	101
	Tabellenverzeichnis	103
	Probenliste	105

Abkürzungen

BAP	Bir-Aronov-Pikus-Mechanismus
DP	D'yakonov-Perel-Mechanismus
D^0X	Donatorgebundes Exziton
EY	Elliott-Yafet-Mechanismus
FM	Ferromagnet
FWHM	full width half maximum
$FX_{A/B}$	Freies A-/B-Exziton
HVPE	hydride vapour phase epitaxy
LB	Leitungsband
LED	light-emitting diode
MBE	molecular beam epitaxy
MIT	metal-insulator transition
MOVPE	metal organic chemical vapor phase epitaxy
PL	Photolumineszenz
SO	split-off band
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
WZ	Wurtzit
ZB	Zinkblende

Wiederkehrende Formelzeichen

α	Absorptionskoeffizient
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
Γ	Verbreiterungsparameter
\mathbf{E}	Elektrisches Feld
E	Energie
E_g	Bandlücke
E_0	Anregungsenergie
e_0	Elementarladung
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	Relative Permittivität
ϵ'_r	Realteil der relativen Permittivität
ϵ''_r	Imaginärteil der relativen Permittivität
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar\omega$	Photonenergie
Θ	Phasenfaktor
I	Intensität
κ	Extinktionskoeffizient
\mathbf{k}	Wellenvektor
l	Bahndrehimpuls
λ	Wellenlänge

Wiederkehrende Formelzeichen

m_j	Magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses
m_l	Magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses
m_s	Magnetische Quantenzahl des Spins
n_q	Hauptquantenzahl
n	Brechungsindex
n_D	Donatorkonzentration
n_X	Dichte freier Exziton
n_{DX}	Dichte donatorgebundener Exziton
n_c	Ladungsträgerdichte
n_{\max}	Maximale angeregte Ladungsträgerdichte
$N_{\uparrow/\downarrow}$	Anzahl besetzter Zustände mit Spin-up/-down-Ausrichtung
ν	Frequenz
P_s	Spinpolarisation
P_σ	Zirkularer Polarisationsgrad
R	Reflektanz
R_x	Reflektanzamplitude
$\Delta R/R$	Relative differentielle Reflektanz
σ^\pm	Zirkulare Polarisation
T	Temperatur
T_s	Spinrelaxationszeit
τ_{sf}	Spin-Flip-Zeit
ω	Kreisfrequenz
χ	Suszeptibilität

Kapitel 1

Einleitung

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird zunächst ein kurzer Überblick über das Feld der Spintronik mit ausgewählten Anwendungsbeispielen gegeben. Im zweiten Abschnitt wird der Stand der Forschung zur Spindynamik in Galliumnitrid zusammengefasst und die Motivation für die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen dargelegt.

1.1 Spintronik

Die Konzepte der Spintronik beruhen im Gegensatz zu denen der Elektronik darauf, dass zusätzlich zur Elektronladung der Elektronspin als weiterer Freiheitsgrad ausgenutzt wird. Dies erlaubt eine Reihe neuer Anwendungen und Funktionalitäten. Zu den potentiellen Vorteilen für die Anwendung gehören höhere Integrationsdichte, Nichtflüchtigkeit von Informationen, größere Datenverarbeitungsgeschwindigkeit, oder verminderte Leistungsaufnahme (siehe z.B. Wolf et al. [2001], Žutić et al. [2004]).

Insbesondere in metallischen, ferromagnetischen (FM) Systemen sind eine Reihe von Effekten bekannt, die eine Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit eines externen magnetischen Feldes zeigen – die Magnetowiderstandseffekte. Von besonderer Bedeutung für die Anwendung und als Anfangspunkt der Spintronik anzusehen ist dabei der Riesen-Magnetowiderstandseffekt (engl. giant magnetoresistance, GMR). Albert Fert und Peter Grünberg wurden weniger als 20 Jahre nach ihrer Entdeckung mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [Baibich et al. 1988, Binasch und Grünberg 1989]. Der GMR-Effekt tritt in FM/Metall/FM-Schichtstrukturen auf und beschreibt eine Widerstandsänderung

in Abhängigkeit der relativen Ausrichtung der Magnetisierungen der beiden FM-Schichten. Ursache ist die spinabhängige Ladungsträgerstreuung. In auf diesem Effekt beruhenden Spin-Ventil-Strukturen wird die Magnetisierung einer der FM-Elektroden fixiert, während die der anderen beweglich ist. Diese Konfiguration erlaubt die gezielte Schaltung des Widerstandes durch ein externes magnetisches Feld. GMR-Strukturen eignen sich daher insbesondere als Magnetfeldsensoren und finden Anwendung z.B. in Festplattenleseköpfen. Der verwandte Tunnel-Magnetowiderstandseffekt (engl. tunnel magnetoresistance, TMR) tritt in FM/Isolator/FM-Tunnelkontakten auf und zeigt deutlich größere relative Widerstandsänderungen [Julliere 1975, Moodera et al. 1995, Yuasa et al. 2004]. In magnetisierten ferromagnetischen Materialien sind die Ladungsträger spinpolarisiert. Werden diese durch die Tunnelbarriere in den zweiten FM-Kontakt transportiert, so werden sie bei paralleler Magnetisierungsausrichtung stärker gestreut als in antiparalleler, was zu einem größeren elektrischen Widerstand führt. Die Magnetisierung einer FM-Schicht lässt sich nicht nur über ein externes Magnetfeld, sondern auch elektrisch über spinpolarisierte Ströme schalten (engl. spin-transfer torque). Insbesondere in Kombination mit dieser Möglichkeit kommt der TMR-Effekt für den Einsatz in magnetischem Arbeitsspeicher (engl. magnetoresistive random access memory, MRAM) in Frage. Dieser hat das Potential, aufgrund von Nichtflüchtigkeit der gespeicherten Informationen und zugleich hoher Geschwindigkeit die Eigenschaften von DRAM- und Flash-Technologien in einer universellen Speichertechnik zu vereinen.

Für die Anwendung spinabhängiger Effekte ist die Integration in Standard-Halbleitertechnologie von großer Bedeutung. Das prominenteste Konzept ist in dieser Hinsicht der von Datta und Das vorgeschlagene Spin-Feldeffekttransistor (Spin-FET). Hier werden zwei ferromagnetische Elektroden verwendet, die Source- und Drain-Kontakt darstellen. Zwischen diesen erfolgt der Ladungsträgertransport durch einen Halbleiterkanal. Über den Source-FM-Kontakt werden zunächst spinpolarisierte Elektronen injiziert, deren Ausrichtung über die Orientierung der Magnetisierung des FM bestimmt ist. Je nach Orientierung der Elektronspins relativ zur Magnetisierung des Drain-Kontakts werden die Ladungsträger, die den Kanal passiert haben, stark oder schwach gestreut, was zu einem hohen oder niedrigen elektrischen Widerstand führt. In Spin-Ventil-Strukturen,

wie den oben erwähnten, erfolgt die Änderung des Widerstandes über die Änderung der relativen Ausrichtungen der FM-Elektroden. Beim Spin-Transistor hingegen wird der Spin während des Transports gezielt manipuliert. Dies geschieht in diesem Fall elektrisch über nichtmagnetische Gate-Kontakte. Unter Ausnutzung einer durch den Rashba-Effekt induzierten Spinpräzession lässt sich die Spinorientierung ändern und damit der Leitfähigkeitszustand des Transistors schalten [Datta und Das 1990]. Weitere Möglichkeiten der Anwendung bestehen in der Realisierung von Q-Bits für Quantencomputer, um neue Konzepte für die Informationsverarbeitung umzusetzen, oder extrem schnellen Schaltern für die Informationsübertragung (siehe z.B. Wolf et al. [2001], Fabian et al. [2007]).

Die vier Grundbausteine der (Halbleiter-)Spintronik sind Injektion, Transport, Manipulation und Nachweis von Spins [Awschalom und Flatte 2007]. Sowohl Injektion als auch Nachweis lassen sich elektrisch sowie optisch erreichen. Vollständig elektrische Injektion und Detektion ist z.B. über die erwähnten Spin-Ventil-Strukturen möglich. Der optische Nachweis nach elektrischer Injektion ist über FM/Halbleiter-Hybridstrukturen wie Spin-Leuchtdioden möglich. In solchen Strukturen kann die Rekombination spinpolarisierter Ladungsträger über den Grad der zirkularen Polarisation der Elektrolumineszenz-Intensität nachgewiesen werden. Auch die Spininjektion kann optisch erfolgen. In Materialien wie den III-V-Halbleitern geschieht dies über eine zirkular polarisierte Anregung. Unter anderem über die Analyse der Polarisation der Reflektanz oder der Photolumineszenz-Intensität lässt sich so eine aufgeprägte Spinpolarisation nachweisen. Auch wenn spinpolarisierte Ladungsträger erfolgreich injiziert werden können, ist für die Realisierbarkeit von spintronischen Bauelementen der Transport über makroskopische Distanzen wichtig. Es ist daher notwendig, die Prozesse und Materialparameter zu kennen, die zur Relaxation des Spins führen. In der Spintronik kommt der Spinrelaxation die Bedeutung zu, die in der konventionellen Elektronik die elektrische Leitfähigkeit trägt [Winkler und Oestreich 2004].

1.2 Spindynamik in GaN

Das im Mittelpunkt der hier präsentierten Untersuchungen stehende Material ist der III-V-Halbleiter Galliumnitrid. Dieser ist für die Anwendung in der Optoelek-

tronik und aufgrund seiner großen Bandlücke insbesondere für weiße Leuchtdioden von großer Bedeutung. GaN ist zudem interessant für die Spintronik, weil aufgrund der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung sehr lange Spinlebensdauer in der Größenordnung von Mikrosekunden bei Raumtemperatur vorhergesagt wurden. Dies lässt eine extrem große mittlere freie Weglänge des Elektronspins von bis zu einem Zentimeter erwarten [Krishnamurthy et al. 2003, Yu et al. 2005]. Für einen Überblick über den Stand der Forschung zur Spindynamik in Wurtzit-GaN werden im Folgenden die experimentellen Ergebnisse aus der Literatur zusammengefasst. Tabelle 1.1 zeigt eine Zusammenstellung. Eine Übersicht über die Grundlagen der genannten Methoden erfolgt später in Abschnitt 4.1. Ebenso werden die Mechanismen der Spinrelaxation und die Diskussion zu deren Relevanz in GaN später, in Abschnitt 2.3, behandelt.

Die ersten zeitaufgelösten Untersuchungen der Spindynamik in Galliumnitrid-Schichten wurden von Beschoten et al. [2001] gezeigt. Mit Hilfe zeitaufgelöster

Methode	Spinrelaxationszeit	Dotierung (cm^{-3})
Kerr-Rotation		
Beschoten et al. [2001]	0,5–20 ns	$3,5 \cdot 10^{16} - 9 \cdot 10^{17}$
Buß et al. [2009, 2010, 2011]	50–400 ps	$< 5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{19}$
Buß et al. [2013a,b]	0,2–2 ns	$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$
Differentielle Reflektanz		
Kuroda et al. [2004]	Sub-ps	nominell undotiert
Otake et al. [2006]	≈ 1 ps	nominell undotiert
Brimont et al. [2008a,b, 2009a,b]	Exzitonspin: ≈ 1 ps, Elektronspin: 15 ps	nominell undotiert, bis $5 \cdot 10^{16}$
Ishiguro et al. [2006]	Sub-ps	nominell undotiert
Vier-Wellen-Mischung		
Ishiguro et al. [2007]	≈ 1 ps	nominell undotiert

Tabelle 1.1: Übersicht über die experimentellen Ergebnisse zur Spinrelaxation in Wurtzit-GaN aus der Literatur.

Kerr-Rotations-Messungen konnten Spinrelaxationszeiten von einigen hundert Pikosekunden bis hin zu 20 ns bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden. Ein Maximum der Spinlebensdauern wurden dabei bei einer Donatorkonzentration im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs beobachtet. Diese sind die längsten bis heute veröffentlichten Zeiten. Ebenfalls mit Kerr-Rotation haben Buß et al. Spinlebensdauern bis in den Bereich von 400 ps in GaN-Filmen unterschiedlicher Si-Dotierung bei niedrigen Temperaturen beobachtet [Buß et al. 2009, 2010, 2011]. Auch bei Raumtemperatur konnten noch Zeiten von mehr als 50 ps gemessen werden. Zuletzt konnten längere Zeiten von bis zu 2 ns in Ionen-implantierten Proben nachgewiesen werden, die auf eine starke Lokalisierung der Ladungsträger zurückgeführt werden [Buß et al. 2013a,b]. Dem gegenüber stehen Ergebnisse, die mit anderen Methoden erzielt wurden und sich deutlich unterscheiden. So haben Kuroda et al. [2004] und Otake et al. [2006] mit spin- und zeitaufgelöster differentieller Reflektanz-Spektroskopie (im Folgenden als $\Delta R/R$ bezeichnet) sehr kurze Spinlebensdauern im Sub-Pikosekundenbereich erhalten. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Ishiguro et al., die sowohl ebenfalls mit differentiellen Reflektanz-Experimenten [Ishiguro et al. 2006] als auch mit Vier-Wellen-Mischungs-Spektroskopie [Ishiguro et al. 2007] Relaxationszeiten ≤ 1 ps nachgewiesen haben. Brimont et al. erhalten mit zusätzlich spektral aufgelösten differentiellen Reflektanz-Experimenten ebenfalls kurze Zeiten [Brimont et al. 2008a,b, 2009a,b]. Dort kann zudem zwischen den Zeiten der beteiligten Ladungsträger unterschieden werden. Ihre Analyse ergibt exzitonische Spinrelaxationszeiten im Bereich von wenigen Pikosekunden und elektronische Spinrelaxationszeiten von etwa 15 ps.

Es gibt also zwei Gruppen von Ergebnissen, die je nach eingesetzter Methode, Spinrelaxationszeiten liefern, die um drei bis vier Größenordnungen voneinander abweichen. Hinzu kommt, dass jeweils unterschiedliche Spinrelaxationsmechanismen als dominant beschrieben werden.¹ In GaAs lässt sich ein solches Verhalten nicht beobachten. Mit verschiedenen Methoden werden dort vergleichbare Zeiten beobachtet [Dzhioev et al. 2002, Žutić et al. 2004]. Was ist der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse? Im Kontext der erwähnten Reflektanzexperimente wird vornehmlich die exzitonische Spinrelaxation diskutiert, im Zusammenhang der Kerr-Experimente hingegen die elektronische. In GaN werden die

¹ Einzelheiten zu den relevanten Spinrelaxationsmechanismen werden später in Unterabschnitt 2.3.2 besprochen.

optischen Eigenschaften in Bezug auf Absorption und Lumineszenz von exzitonischen Übergängen dominiert. Im Gegensatz zu GaAs gilt dies nicht nur bei tiefen Temperaturen. Kerr- und $\Delta R/R$ -Spektroskopie weisen große Ähnlichkeit auf, sind jedoch offensichtlich empfindlich für unterschiedliche Prozesse (freie Exzitonen gegenüber freien Elektronen). Ist allein der Unterschied zwischen exzitonischer und elektronischer Spinrelaxation die Ursache für die drastischen Unterschiede? Welche Rolle spielen die experimentellen Details und die Wahl der Methode? Oder unterscheiden sich die jeweils verwendeten Proben möglicherweise stark in ihren Materialeigenschaften? Die wesentlichen Größen, die Einfluss auf die Spinrelaxation haben, sind die Dotierkonzentration und die Versetzungsdichte. Bisher sind diese wenig systematisch mit differentieller Reflektanz-Spektroskopie untersucht worden. In dieser Richtung soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgegangen werden.

Zunächst werden in Kapitel 2 die grundlegenden Eigenschaften von GaN und die für die Spindynamik in GaN wichtigen Konzepte eingeführt. In Kapitel 3 werden die untersuchten Proben optisch, anhand linearer Reflektanzspektroskopie, charakterisiert. Die experimentellen Details und der Aufbau des $\Delta R/R$ -Experiments werden in Kapitel 4 beschrieben. Dabei wird Wert auf die Charakterisierung des Lasers für die optische Anregung gelegt. In Kapitel 5 werden die zentralen Ergebnisse zur Spinrelaxation in unterschiedlichen GaN-Filmen präsentiert und diskutiert. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der sorgfältigen Auswahl der optischen Anregungsbedingungen. Die besprochene Diskrepanz in der Literatur wird behandelt und es wird gezeigt, dass eine Verwendung spektral breiter Laserpulse einen entscheidenden, verfälschenden Einfluss auf die Beobachtung der exzitonischen Spinrelaxation in $\Delta R/R$ -Experimenten haben kann.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden in den ersten beiden Abschnitten zunächst die grundlegenden Eigenschaften von Galliumnitrid und die wesentlichen optischen und elektronischen Phänomene eingeführt, die den in Kapitel 3 und 4 beschriebenen optischen Experimenten zugrunde liegen. In Abschnitt 2.3 werden die Konzepte und Prozesse vorgestellt, die die Spindynamik in Halbleitern und im speziellen in GaN bestimmen und für die in Kapitel 5 besprochenen Untersuchungen der Spinrelaxation von Bedeutung sind.

2.1 Kristall- und Bandstruktur

Galliumnitrid gehört zu den III-V-Verbindungshalbleitern. Diesen ist gemein, dass die eingegangenen atomaren Bindungen neben einem vorwiegend kovalenten Charakter auch einen ionischen Anteil aufweisen. Unter Normalbedingungen tritt GaN in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur (WZ) auf. Das gilt auch für die anderen Gruppe-III-Nitride InN und AlN. Grund dafür ist die stark ausgeprägte Ionizität der Bindungen im Vergleich zu den übrigen III-V-Halbleitern. Diese treten in der Regel in der kubischen Zinkblende-Struktur (ZB) auf, wie z.B. GaAs als wichtiger Vertreter der Gruppe-III-Arsenide.

Abbildung 2.1 zeigt die Wurtzit-Einheitszelle, die jeweils zwei Gallium- und Stickstoffatome beinhaltet. Dabei ist jedes Atom einer Spezies mit vier Atomen der jeweils anderen koordiniert. Die Bindungen sind so ausgerichtet, dass die Atome einer Sorte die Ecken eines Tetraeders bilden, in dessen Zentrum ein Atom der anderen sitzt. Die WZ-Struktur weist zwei Gitterkonstanten auf. Dabei steht c für den axialen Gitterparameter, die damit verbundene Kristallrichtung $\langle 0001 \rangle$ wird

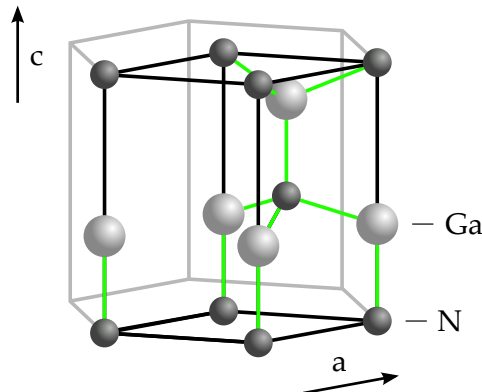


Abbildung 2.1: Galliumnitrid in der Wurtzit-Kristallstruktur. Die schwarzen Linien markieren die Einheitszelle. Eingezeichnet sind in grün die Bindungen zwischen benachbarten Gallium- und Stickstoff-Atomen. In grau ist die Fortsetzung der hexagonalen Kristallstruktur angedeutet.

als c -Richtung bezeichnet. Diese wird häufig, wie auch bei den in dieser Arbeit diskutierten Proben, als Wachstumsrichtung bei der Schichtherstellung gewählt. Der zweite Parameter a steht für die hexagonale Kantenlänge in der Basal- oder C -Ebene (0001), die senkrecht zur c -Richtung liegt. GaN kann auch in der kubischen Zinkblende-Struktur² auftreten, was durch eine passende Wahl des Substrats bei der Herstellung erreicht werden kann.

Wurtzit-Galliumnitrid ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke E_g von etwa 3,51 eV bei gegen Null gehender Temperatur [Vurgaftman und Meyer 2003]. Ein Ausschnitt aus der berechneten Bandstruktur in Abhängigkeit des Wellenvektors \mathbf{k} in der Nähe des Bandlücke ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt (siehe Suzuki et al. [1995]). Die Zustände des Leitungsbandes (LB) weisen die Symmetrie s -artiger Atomorbitale mit einem Bahndrehimpuls von Null auf. Das Valenzband (VB) hingegen ist aus p -artigen Zuständen zusammengesetzt. Diese weisen einen Bahndrehimpuls von Eins auf, was (bei Vernachlässigung des Elektron-Spins) eine Aufspaltung in drei energetisch entartete elektronische Zustände bedeutet. In GaN in der Wurtzit-Phase ist die Valenzband-Entartung jedoch durch zwei Beiträge aufgehoben. Diese sind zum einen die Spin-Bahn-Wechselwirkung

² Im Gegensatz zu WZ- sind in ZB-Material aufeinanderfolgende Bindungs-Tetraeder jeweils um 180° um die c -Achse gegeneinander verdreht, was den Unterschied zwischen kubischer und hexagonaler Kristallstruktur ausmacht.

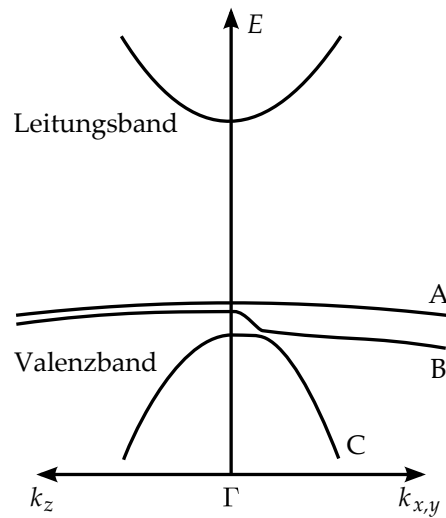


Abbildung 2.2: Ausschnitt aus der berechneten Bandstruktur von Wurtzit-Galliumnitrid im Bereich der Bandlücke (vergleiche Suzuki et al. [1995]). Dargestellt ist die Energiedispersion in Abhängigkeit der Projektionen des Wellenvektors \mathbf{k} . Dabei stimmt die mit k_z assoziierte z -Richtung im Kristall mit der c -Richtung überein. Aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfeld ist die Valenzband-Entartung aufgehoben.

und zum anderen der Einfluss des Kristallfeldes. Das Ergebnis ist eine energetische Aufspaltung des Valenzbandes in A-, B- und C-Zustände. In Materialien mit Zinkblende-Struktur korrespondieren diese mit schweren (engl. heavy holes, HH), leichten (engl. light holes, LH) und abgespaltenen Löchern (engl. split-off band, SO). Insbesondere die Aufhebung der Entartung der A- und B-Zustände ist eine Folge der Anwesenheit des Kristallfeldes, das nur in der Wurtzit-Struktur auftritt. In GaAs oder ZB-GaN sind die beiden obersten Valenzband-Zustände daher (im Maximum der Valenzbandkante bei $\mathbf{k} = 0$) nicht aufgespalten. Die Anisotropie der abgebildeten Energiedispersion, bedingt durch die asymmetrische Kristallstruktur, tritt in kubischen Materialien ebenfalls nicht auf. Für weitere Details siehe z.B. Morkoç [2008a, Abschn. 1.1 & 2.1].

2.2 Optische Eigenschaften

2.2.1 Klassische Betrachtung

In klassischer Betrachtung im Kontext der Maxwell-Gleichungen wird die Wechselwirkung dielektrischer Materialien mit einem elektromagnetischen Feld \mathbf{E} durch die dielektrische Polarisation \mathbf{P} beschrieben. Diese gibt die Anregung von Dipolmomenten wieder, die durch die Atomrümpfe und die an diese gebundenen Elektronen gebildet werden. Die Ausbreitung von Licht im Material wird durch die Wechselwirkung dieser Dipolmomente vermittelt. Für die Polarisation gilt

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.1)$$

mit der Permittivität des Vakuums ε_0 und der elektrischen Suszeptibilität $\chi = \varepsilon_r - 1$. Die spektralen optischen Eigenschaften eines Materials sind festgelegt durch die komplexe (relative) Permittivität

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} = \varepsilon'_r(\omega) + i \varepsilon''_r(\omega) \quad (2.2)$$

in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω des Feldes. Diese ist über $\tilde{n}^2 = \mu_r \varepsilon_r \approx \varepsilon_r$ (für nichtmagnetische Materialien ist die Permeabilität μ_r näherungsweise Eins) mit dem komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (2.3)$$

verbunden. Dabei steht n für den Brechungsindex, der die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c_0 beschreibt. κ steht für den Extinktionskoeffizient, der die Absorption von Licht beschreibt und mit dem Absorptionskoeffizienten über $\kappa = c_0 \alpha / (2\omega)$ verknüpft ist.³ Für Real- und Imaginärteil von ε_r gilt dann

$$\varepsilon'_r = n^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon''_r = 2n\kappa. \quad (2.4)$$

Die Reflexion von Licht an der Grenzfläche zwischen zwei Medien hängt von

³ Der Absorptionskoeffizient taucht auch im phänomenologischen Lambert-Beer-Gesetz auf, das die Absorption in einem optischen Medium beschreibt. Die Abnahme der Intensität I in Abhän-

der Differenz der komplexen Brechungsindizes (bzw. der relativen Permittivitäten) ab. Beim Übergang von Luft (mit $|\tilde{n}_L| \approx 1$) in ein anderes optisches Medium gilt für die Reflektanz bei senkrechtem Einfall

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.6)$$

Siehe z.B. Fox [2010, Kap. 1]. In welcher Weise Licht von einer Probe reflektiert wird hängt also sowohl vom Brechungsindex als auch von der Absorption im Material ab. Diese beiden Vorgänge sind zudem nicht voneinander unabhängig. n und κ (bzw. α) sind über die Kramers-Kronig-Relation

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{CH} \int_0^\infty \frac{\omega' \kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = \frac{c}{\pi} \mathcal{CH} \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.7)$$

verknüpft (dabei steht $\mathcal{CH} \int$ für den Cauchyschen Hauptwert), die im Allgemeinen Real- und Imaginärteil einer komplexen Größe mit einander verbindet (siehe z.B. Klingshirn [2005]).

2.2.2 Interbandabsorption und Absorptionsmodulation

Durch die Absorption von Photonen mit der Energie $\hbar\omega \geq E_g$ (\hbar steht für das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum) können in einem direkten Halbleiter wie GaN Ladungsträger vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden. Der Absorptionskoeffizient bei einem solchen Interbandübergang ist in quantenmechanischer Betrachtung proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit W (Fermis goldene Regel). Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von dem Übergangsmatrixelement M , das durch den Hamiltonoperator des Systems bestimmt wird, und der (kombinierten) Zustandsdichte g ab. Es gilt

$$W(\hbar\omega) \propto |M|^2 g(\hbar\omega). \quad (2.8)$$

gigkeit der Tiefe z folgt einem exponentiellen Abfall

$$I(z) = I(0) \exp(-\alpha z) \quad (2.5)$$

mit der Zerfallskonstante α . Die optische Eindringtiefe, bei der die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist, bestimmt sich entsprechend nach α^{-1} .

Im Einteilchenbild ist die Zustandsdichte durch eine Kombination der Zustände der Elektronen im Leitungs- und der Löcher im Valenzband gegeben. Im Falle eines Volumen-Halbleiters weist die kombinierte Zustandsdichte eine wurzelförmige Energieabhängigkeit auf. Für den Absorptionskoeffizienten direkter Halbleiter folgt

$$\begin{aligned} \hbar\omega < E_g : \alpha(\hbar\omega) &= 0 \\ \hbar\omega \geq E_g : \alpha(\hbar\omega) &\propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Unterhalb der Bandlücke ist die Absorption Null, das Material ist transparent. Oberhalb von E_g nimmt die Absorption mit der Photonenergie zu (siehe z.B. Grahn [1999, Kap. 10]).

Den bis jetzt besprochenen optischen Eigenschaften liegt eine (bei fester Energie) unveränderliche Absorption zugrunde. Durch starke optische Anregung, etwa mit kurzen Laserpulsen, lassen sich große Ladungsträgerdichten erzeugen. Diese können jedoch die Absorption und damit Größen wie Brechungsindex und Reflektanz modifizieren. Für solche Änderungen der optischen Eigenschaften eines direkten Halbleiters in der Nähe der Bandlücke sind zum einen Änderungen der Besetzung der elektronischen Zustände und zum anderen Vielteilchen-Effekte von Bedeutung. Erstere beschreibt die Bandauffüllung (engl. band filling, BF). Eine große Besetzung optisch angeregter Ladungsträger in der Nähe der Bandlücke verursacht eine Verringerung der freien Zustände im Minimum des Leitungs- und im Maximum des Valenzbandes. Die verringerte Zustandsdichte hat entsprechend Gleichung 2.8 eine Verminderung der Übergangswahrscheinlichkeit für Interbandübergänge und somit des Absorptionskoeffizienten zur Folge. Näherungsweise⁴ hängt die Änderung

$$\Delta\alpha(\hbar\omega) = (f_e - f_h - 1) \alpha_0(\hbar\omega) \quad (2.10)$$

von den Verteilungsfunktionen der angeregten Elektronen und Löcher f_e und f_h ab. Diese Funktionen sind in der Regel Fermi-Verteilungen mit Quasi-Fermi-Niveaus, die innerhalb des jeweiligen Bandes liegen. α_0 steht für die Absorption

⁴ Dies gilt unter der Annahme, dass die Vielteilchen-Effekte nur von der Besetzungsdichte abhängen und die Änderung der Übergangsmatrixelemente als klein vernachlässigt werden kann [Shah 1999, Abschn. 1.4.2].

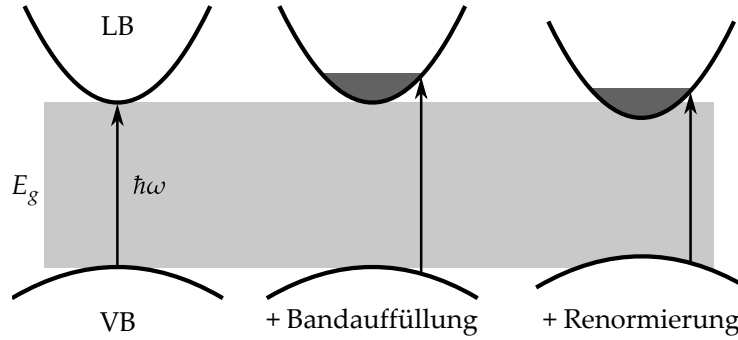


Abbildung 2.3: Modifikation der optischen Eigenschaften eines direkten Halbleiters durch Besetzung der freien Zustände bei starker Ladungsträger-Besetzung der Bänder. Die Blauverschiebung durch Band-Auffüllung (Burstein-Moss-Effekt) wird teilweise durch die Band-Renormierung (Viel-Teilchen-Effekte) kompensiert.

im Gleichgewichtszustand. Die Verminderung der Absorption in der Nähe von E_g erscheint als Blauverschiebung der Bandlücke und wird Burstein-Moss-Effekt genannt. Näherungsweise lässt sich diese als Energieverschiebung des Absorptionskoeffizienten ansehen, tatsächlich findet eine Änderung der Kurvenform von $\alpha(\hbar\omega)$ statt. Für die Bandlücken-Verschiebung zu höheren Energien in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte n_c gilt

$$\Delta E_{\text{BF}} \propto n_c^{2/3} \quad (2.11)$$

[Walsh et al. 2008]. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Modifikation der Bandstruktur. Die zweitgenannten Vielteilcheneffekte hingegen verursachen eine Renormierung der Bandlücke (engl. bandgap renormalisation, BGR). Durch Korrelation und Coulomb-Wechselwirkung zwischen den angeregten Elektronen und Löchern verringert sich die Energie des Leitungs- und erhöht sich die Energie des Valenzbandes. Dieses Verhalten hat eine Verringerung der Energielücke und einen Rotverschiebung des Absorptionskoeffizienten mit

$$-\Delta E_{\text{BGR}} \propto n_c^{1/3} \quad (2.12)$$

zur Folge [Bennett et al. 1990]. In der Nähe der Bandlücke bedeutet dies eine Er-

höhung der Absorption. Beide Effekte können sowohl aufgrund einer optisch angeregten als auch einer per Dotierung eingebrachten Ladungsträgerkonzentration auftreten (für Details siehe Bennett et al. [1990], Walsh et al. [2008], Shapiro [1984, Abschn. 5.2.2], Shah [1999, Abschn. 1.4.2]). Der Burstein-Moss-Effekt konkurriert mit der Bandlücken-Renormierung, die Effekte können sich gegenseitig aufheben. In GaN bestimmt die BGR über einen weiten Bereich der Elektrondichte, bis etwa 10^{19} cm^{-3} , die Verschiebung der Bandlücke [Yoshikawa et al. 1999, Schenk et al. 2008].

Analog zu Gleichung 2.7 ist eine Absorptionsänderung über die Kramers-Kronig-Relation

$$\Delta n(\omega, \zeta) = \frac{c}{\pi} \mathcal{CH} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\omega', \zeta)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.13)$$

mit einer Änderung des Brechungsindex Δn (und damit auch einer Änderung der Reflektanz ΔR) verknüpft. Dabei steht ζ für die Störung des Gleichgewichtszustandes durch die Anregung [Hutchings et al. 1992]. Die zeitliche Entwicklung der durch eine anfängliche optische Modulation aufgeprägten Reflektanzänderung wird durch die Rekombination der angeregten Ladungsträger bestimmt. Dies liegt der zeitaufgelösten differentiellen Reflektanz-Spektroskopie zugrunde, die später in Kapitel 4 vorgestellt wird.

2.2.3 Exzitonen

Über das Einteilchenbild hinausgehend müssen, aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen im Kristall angeregten Ladungsträgern, gebundene Elektron-Loch-Zustände betrachtet werden, die Exzitonen. In Halbleitern sind die frei beweglichen Wannier-Mott-Exzitonen von Bedeutung, die einen durchschnittlichen Elektron-Loch-Abstand aufweisen, der ein Vielfaches des Atomabstandes im Kristall beträgt. Diese freien Exzitonen lassen sich näherungsweise im Bohr-Modell analog zum Wasserstoffatom beschreiben. Die Exzitonen-Bindungsenergie ergibt sich dann aus den gebundenen, diskreten Energiezuständen, ausgezeichnet durch die Hauptquantenzahl n_q nach

$$E(n_q) = -\frac{R_X}{n_q^2} . \quad (2.14)$$

Dabei steht R_X für die Rydberg-Energie des Exzitons $R_X = R_H \mu / (m_0 \varepsilon_r^2)$ mit der Rydberg-Energie des Wasserstoffatoms $R_H \approx 13,6 \text{ eV}$ [CODATA 2006], der reduzierten Elektron-Loch-Masse μ und der Elektron-Ruhemasse m_0 . Die räumliche Ausdehnung eines Exzitons (im Grundzustand $n_q = 1$) wird durch den Exziton-Bohrradius

$$a_X = a_H \varepsilon_r^2 m_0 / \mu \quad (2.15)$$

beschrieben, der aus dem Bohrradius des Wasserstoffatoms $a_H \approx 0,0529 \text{ nm}$ [CODATA 2006] abgeleitet ist. In GaN weisen die Exzitonen im niedrigsten Energiezustand eine Bindungsenergie von 25–26 meV [Alemu et al. 1998, Xu et al. 2002, Shikanai et al. 1997] und einen Bohrradius von rund 3 nm [Pedrós et al. 2007] auf. Die Dissoziation von Exzitonen findet hauptsächlich durch Streuung an Phononen statt. Exzitonen sind prinzipiell dann nicht mehr stabil, wenn die thermische Energie $k_B T$ (mit der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T) die Exziton-Bindungsenergie übersteigt. In GaN ist die Bindungsenergie im Vergleich zu anderen III-V-Halbleitern, wie z.B. GaAs mit 4,2 meV [Sell 1972], relativ groß und entspricht $k_B T$ bei 290–300 K. Es lassen sich daher auch noch bei Raumtemperatur Exzitonen beobachten.

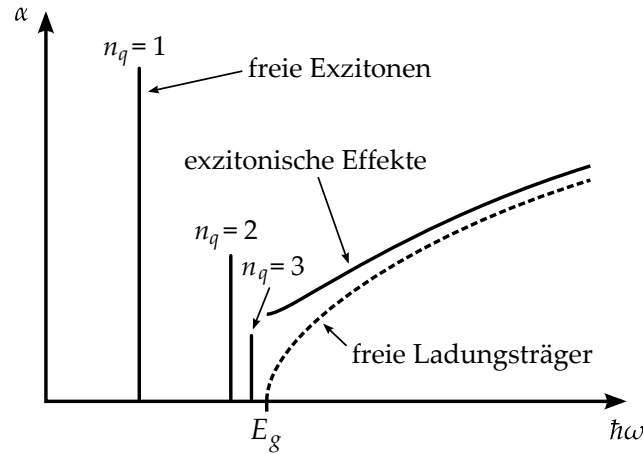


Abbildung 2.4: Schematisches Absorptionsspektrum eines direkten Halbleiters. Die gestrichelte Linie zeigt die zuvor beschriebene wurzelförmige Abhängigkeit für freie Ladungsträger. Die Anwesenheit von Exzitonen verursacht neben den scharfen Resonanz-Linien unterhalb der Bandlücke eine Zunahme der Absorption oberhalb von E_g .

Exzitonen können durch Photonen-Absorption *resonant* erzeugt werden, wenn die Gruppengeschwindigkeiten $v_g = (1/\hbar) \partial E / \partial k$ von Loch und Elektron übereinstimmen. Das ist durch einen direkten Übergang bei $\mathbf{k} = 0$ möglich, wo Leitungs- und Valenzbandkante ihr Minimum bzw. Maximum aufweisen. Die Energie des Übergangs ist dann um die Bindungsenergie gegenüber der Bandlücke reduziert. Das zuvor beschriebene Spektrum des Absorptionskoeffizienten freier Ladungsträger wird daher um scharfe Linien knapp unterhalb E_g erweitert. Zudem ist aufgrund der Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Löchern der Überlapp der Wellenfunktionen erhöht. Der Überlapp führt zu einer größeren Übergangswahrscheinlichkeit und damit zu einer stärkeren Absorption oberhalb der Bandlücke. In Abbildung 2.4 ist $\alpha(\hbar\omega)$ schematisch dargestellt (siehe z.B. Grahn [1999, Kap. 9 & 10], Fox [2010, Kap. 4]).

Die Absorption von Exzitonen lässt sich näherungsweise durch das klassische Lorentz-Oszillator-Modell (gedämpfter harmonischer Oszillator) beschreiben. In Abbildung 2.5 sind Real- und Imaginärteil des zugehörigen Beitrags zur Permittivität in Abhängigkeit der Energie aufgetragen. Die Linienbreite wird durch die Dämpfung γ bestimmt und findet sich im Abstand der Extrempunkte in ϵ'_r und in der Halbwertsbreite von ϵ''_r wieder. Für ein Material mit schwacher Absorption ($\kappa \ll n$) folgt aus Gleichung 2.4, dass der Brechungsindex durch den Realteil

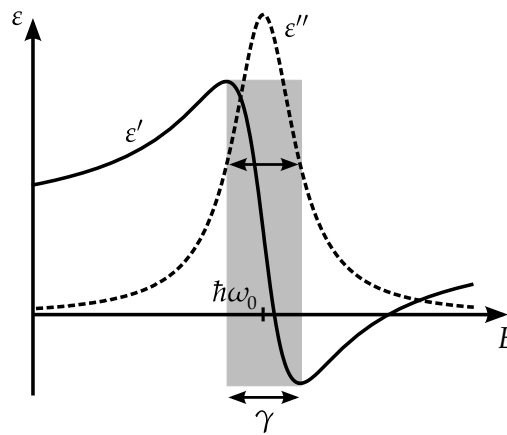


Abbildung 2.5: Permittivität des Lorentz-Oszillators mit Resonanzfrequenz ω_0 . ϵ' und ϵ'' stehen für Real- bzw. Imaginärteil. Die Dämpfung γ legt die Halbwertsbreite fest. Das Modell lässt sich zur qualitativen Beschreibung der Absorption freier Exzitonen heranziehen.

der Permittivität bestimmt wird. Die Absorption hingegen wird durch den Imaginärteil dominiert. Die exaktere, quantenmechanische Beschreibung von Exzitonen und deren Dispersionsrelation ist komplizierter als im einfachen Oszillator-Modell. Die Wechselwirkung von Photonen mit exzitonischen Anregungen des Kristalls spielen insbesondere in GaN eine Rolle. Diese führt zu neuen Zuständen, bei denen nicht mehr zwischen Exziton und Photon unterschieden werden kann, den Exziton-Polaritonen (siehe z.B. Shah [1999, Abschn. 6.1]).

2.3 Spindynamik

2.3.1 Spinpolarisation und optische Orientierung

Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Energieniveaus von WZ-GaN an der Bandlücke (bei $\mathbf{k} = 0$), aufgespalten in die Zustände unterschiedlicher magnetischer Konfiguration, zusammen mit den erlaubten optischen Interband-Übergängen. Wie oben bereits erwähnt, haben die Valenzband-Zustände einen Bahndrehimpuls von $l = 1$. Die A- und B-Zustände weisen eine Bahndrehimpuls-Ausrichtung parallel bzw. antiparallel im Bezug auf die z -Richtung auf, die durch die magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses $m_l = \pm 1$ beschrieben wird. Für das C-Band

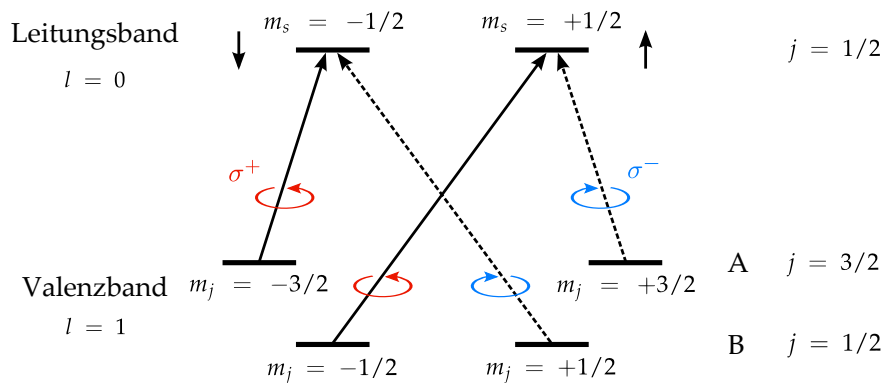


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der elektronischen Zustände an der Bandlücke in Wurtzit-Galliumnitrid (ohne C-Band). Eingezeichnet sind die nach den Auswahlregeln erlaubten optischen Interband-Übergänge. Durch gezielte Anregung mit zirkular polarisiertem Licht lassen sich spinpolarisierte Elektronen im Leitungsband erzeugen.

ist die Projektion in z -Richtung Null. Zusammen mit dem Elektronspin $s = 1/2$ ergibt sich im Valenzband ein Gesamtdrehimpuls $j = l + s = 3/2$. Die Ausrichtung, beschrieben durch die magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses m_j , beträgt für das A-Band $\pm 3/2$. Für das B- und das C-Band gilt $m_j = \pm 1/2$. Die magnetischen Eigenschaften des Leitungsbandes hingegen werden alleine durch die Ausrichtung des Elektronspins über die magnetische Quantenzahl des Spins $m_s^e = \pm 1/2$ festgelegt, da der Bahndrehimpuls Null ist. Im folgenden werden die Elektronspin-Zustände mit Ausrichtung bezüglich der z -Achse von $+1/2$ und $-1/2$ mit Spin-up (\uparrow) bzw. Spin-down (\downarrow) bezeichnet.

Bei einem optischen Interband-Übergang muss neben der Energie und dem Impuls auch der Gesamtdrehimpuls des absorbierten Photons erhalten bleiben. Photonen weisen einen Spin von 1 auf. Für die magnetische Konfiguration des im Leitungsband erzeugten Elektrons und des im Valenzbandes erzeugten Lochs gilt daher die *Auswahlregel*

$$m_s^e - m_j = \pm 1, \quad (2.16)$$

siehe z.B. Stępniewski et al. [1999]. Man betrachte ein Photon, das sich parallel zur z -Richtung bewegt. Eine Spinausrichtung entlang der (entgegengesetzt zur) Ausbreitungsrichtung bedeutet dann eine zirkulare optische Polarisation von σ^+ (σ^-). Durch gezielte zirkular polarisierte Anregung lässt sich somit unter Ausnutzung der Auswahlregeln eine Ladungsträgerbesetzung mit einer Vorzugsausrichtung der Elektronspins im Leitungsband erzeugen. Man spricht von *optischer Orientierung* (siehe z.B. Meier und Zachachrenya [1984, Abschn. 2.3]).

Die Spin-Polarisation

$$P_s = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (2.17)$$

ist definiert über die Anzahl von besetzten Spin-up- N_{\uparrow} und Spin-down-Zuständen N_{\downarrow} im Leitungsband. Aufgrund der energetischen Aufspaltung des Valenzbandes lässt sich in GaN prinzipiell eine hundertprozentige Spinpolarisation erzeugen. Unpolarisiertes oder linear polarisiertes Licht hingegen, das einer inkohärenten bzw. kohärenten Überlagerung von σ^+ und σ^- entspricht, erzeugt eine unpolarisierte Besetzung. Die σ^- -Anregung eines A-Zustandes bedeutet eine Elektronspin-Ausrichtung im Leitungsband von $+1/2$. Bei Anregung eines B-Zustandes bedeutet sie hingegen eine entgegengesetzte Ausrichtung von $-1/2$.

Da zudem die Übergangsmatrixelemente für A- und B-Band annähernd gleich groß sind [Kuroda et al. 2004], ist eine selektive Anregung notwendig, um eine hohe Spinpolarisation zu erzielen. Experimentell nachweisbar ist eine solche Spinpolarisation z.B. über die Polarisation der Lumineszenz, da bei der Rekombination der zuvor angeregten Ladungsträger die gleichen Auswahlregeln gelten. Der Grad der optischen zirkularen Polarisation, die die Spinpolarisation wiedergibt, ist definiert über

$$P_\sigma = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}} \quad (2.18)$$

mit den Lumineszenz-Intensitäten I_{σ^\pm} von rechts und links zirkular polarisiertem Anteil. In Analogie zu Lumineszenz-Untersuchungen lässt sich die Spinpolarisation auch über die Modulation von Absorption oder Reflektanz beobachten. Wie zuvor beschrieben wird durch die Besetzung der freien Zustände im Leitungsband die Absorptionswahrscheinlichkeit für weitere Übergänge vorübergehend reduziert. Durch eine spinpolarisierte Besetzung der Leitungsband-Zustände ändert sich nun für Übergänge, die zu Zuständen mit Spin-up- bzw. Spin-down-Ausrichtungen führen, die Absorption unterschiedlich stark. Über die Bestimmung der differentiellen Absorption/Reflektanz für links und rechts zirkular polarisiertes Licht lässt sich so (unter bestimmten experimentellen Bedingungen) der Grad der Spinpolarisation ermitteln. Details zur Methode werden in Kapitel 4 besprochen.

Bei tiefen Temperaturen sind in GaN die gebundenen, exzitonischen Zustände dominant. Es liegen kaum noch freie Ladungsträger vor. Im Zwei-Teilchen-Modell lassen sich Exzitonen, die durch Spin und Drehimpuls von Elektron und Loch zusammengesetzt sind, darstellen als

$$|M_j\rangle = |m_s^e, m_l^h, m_s^h\rangle. \quad (2.19)$$

Die Ausrichtung des Gesamtdrehimpulses des Exzitons M_j wird dann als Pseudospin aufgefasst. Analog zur oben besprochenen Auswahlregel sind nur die Exzitonen optisch aktiv, für die $|\pm 1\rangle$ gilt. Die Zustände $|0\rangle$ und $|\pm 2\rangle$ sind optisch verboten und werden als dunkle Zustände bezeichnet. Für die A- und B-Exzitonen, bezeichnet als X_A und X_B , die mit Löchern aus dem A- bzw. B-Band ($m_l^h = \pm 1$)

gebildet werden, sind die möglichen aktiven Zustände

$$\begin{array}{cccc}
 & |m_s^e & m_l^h & m_s^h\rangle & |M_j\rangle \\
 X_A (m_j^h = \pm 3/2) : & -1/2 & +1 & +1/2 & +1 \\
 & +1/2 & -1 & -1/2 & -1 \\
 X_B (m_j^h = \pm 1/2) : & -1/2 & -1 & +1/2 & -1 \\
 & +1/2 & +1 & -1/2 & +1
 \end{array} \quad (2.20)$$

Analog zur Situation im Ein-Elektronenbild korrespondieren die $|\pm 1\rangle$ -Zustände mit der zirkularen optischen Polarisation σ^\pm . Durch gezielte optische Anregung lässt sich eine (pseudo-)spinpolarisierte Exzitonen-Besetzung erzeugen (siehe z.B. Stępniewski et al. [1999]).

2.3.2 Spinrelaxation: Zeitkonstanten und Mechanismen

Man betrachte den Zerfall der einer Ladungsträgerbesetzung aufgeprägten Spinpolarisation P_s mit der Annahme, dass die Lochspins bereits zu Beginn (aufgrund der extrem schnellen Lochspinrelaxation, siehe Abschnitt 1.2) vollständig depolarisiert sind. Die Relaxation in die Gleichgewichts-Spinverteilung erfolgt dann durch das Umklappen zwischen Spin-Up- und Spin-Down-Zuständen der Elektronen. Die damit verbundene Zeitkonstante wird als Spin-Flip-Zeit τ_{sf} bezeichnet. Für die zeitliche Entwicklung der Besetzungen der elektronischen Spinzustände gilt dann

$$\frac{dN_\uparrow}{dt} = -\frac{N_\uparrow}{\tau_c} - \frac{N_\uparrow}{\tau_{sf}} + \frac{N_\downarrow}{\tau_{sf}} \quad \text{und} \quad \frac{dN_\downarrow}{dt} = -\frac{N_\downarrow}{\tau_c} - \frac{N_\downarrow}{\tau_{sf}} + \frac{N_\uparrow}{\tau_{sf}}. \quad (2.21)$$

Dabei steht der erste Term jeweils für die Rekombination, die beide Besetzungen gleichermaßen mit der Rekombinationszeit τ_c entleert.⁵ Da bei der Berechnung der Spinpolarisation nach Gleichung 2.17 die Differenz zwischen $N_\uparrow(t)$ und $N_\downarrow(t)$

⁵ Eine solche Betrachtung ist gültig, wenn die Dichte der angeregten Ladungsträger klein gegenüber der im Material durch die Dotierung vorhandenen Ladungsträgerkonzentration ist (extrinsischer Halbleiter). Dann kann eine mono-molekulare Rekombination (unter Vernachlässigung der Entwicklung der Lochdichte) angenommen werden (siehe z.B. Grahn [1999, Abschn. 5.3]).

auf die Gesamtzahl angeregter elektronischer Zustände normiert wird, spielt die Rekombination für die zeitliche Entwicklung der Spinpolarisation keine Rolle. Die Polarisation lässt sich dann durch

$$\frac{dP_s}{dt} = -\frac{P_s}{T_s} \quad (2.22)$$

beschreiben, die Zeitkonstante T_s wird dann als *Spinlebensdauer* oder *Spinrelaxationszeit* bezeichnet. Die Umklappprozesse von einer Spinausrichtung in die andere verringern die eine Besetzungszahl und erhöhen die andere. Dies geschieht jeweils mit τ_{sf} . Für die Zeitkonstante des Polarisationszerfalls folgt daher aus den Gleichungen 2.21 und 2.22

$$T_s = \frac{\tau_{sf}}{2}. \quad (2.23)$$

Im Folgenden werden die relevanten Mechanismen der Spinrelaxation in Halbleitern zusammengefasst:

- Elliott-Yafet-Mechanismus (EY): Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung sind die Bloch-Funktionen von Spin-Up- und Spin-Down-Zuständen miteinander gekoppelt. Bei Impulsstreuung, etwa an Defekten und Phononen, können dann Spin-Flip-Vorgänge erfolgen. Starke Streuung führt somit zu einer schnelleren Spinrelaxation im Rahmen des EY-Mechanismus.
- D'yakonov-Perel-Mechanismus (DP): In Systemen ohne Inversionsymmetrie, zu denen die III-V-Halbleiter gehören, entsteht durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die Elektronen im Leitungsband ein effektives Magnetfeld. Dieses Feld hängt in Richtung und Amplitude vom \mathbf{k} -Vektor ab und veranlasst die Spins eines Ensembles zu Präzessionsbewegungen. Durch Impulsstreuung der Ladungsträger ändern sich deren \mathbf{k} -Vektoren, was zu unterschiedlichen, zufälligen Präzessionsbewegungen der Einzelspins *zwischen* den Streuereignissen führt. Dieses Verhalten hat eine Dephasierung der Einzelspins und einem Zerfall der gemeinsamen Ausrichtung zur Folge.⁶ Unter bestimmten Bedingungen kann stärkere Streuung zu einer langsameren Dephasierung führen.

⁶ Die Spindephasierung wird im Rahmen der Bloch-Gleichungen, über die die Magnetisierungsdynamik beschrieben werden kann, eingeführt (siehe z.B. Blundell [2001, Abschnitt 3.2]).

- Bir-Aronov-Pikus-Mechanismus (BAP): In *P*-dotierten Halbleitermaterialien kann die Kopplung der Elektron- mit den Lochspins durch die Austausch-Wechselwirkung von Bedeutung sein. Da die Lochspins meist aufgrund starker Mischung der Valenzband-Zustände und hoher Zustandsdichte sehr schnell relaxieren, erwartet man eine ebenfalls schnelle Relaxation des Elektronspins.
- Hyperfein-Wechselwirkungs-Mechanismus (engl. hyperfine interaction mechanism, HIM): Die Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins (z.B. donatorgebundener Exzitonen) und den magnetischen Momenten der Kerne führt zu Spin-Flips und -Dephasierung.

In *N*-dotierten III-V-Halbleitermaterialien sind insbesondere der DP- und der EY-Mechanismus von Bedeutung. Siehe z.B. Meier und Zacharenya [1984, Kap. 3], Dyakonov [2008, Kap. 1], Fabian et al. [2007], Wu et al. [2010], Žutić et al. [2004] für Details.

Der (Pseudo-)Spin der Exzitonen einer spinpolarisierten Verteilung kann auf unterschiedliche Weise zerfallen. Bei einem direkten Spin-Flip ändert sich der gesamte Spin des Exzitons, analog zur mit Gleichung 2.21 besprochenen Elektronspinrelaxation. Dieses geschieht, indem Elektron- und Lochspin gleichzeitig, vermittelt durch die Austausch-Wechselwirkung, ihre Ausrichtung ändern. Dabei tritt ein Übergang zwischen erlaubten Exzitonen mit $|\pm 1\rangle$ auf. Die andere Möglichkeit besteht in einem indirekten Spin-Flip, bei dem sich der Loch- oder Elektronspin innerhalb eines Exzitons einzeln ändert. Dieser Vorgang führt zu einem Wechsel zu verbotenen exzitonischen Zuständen $|0\rangle$ oder $|\pm 2\rangle$, was einen zusätzlichen Kanal der Spinrelaxation bedeutet (siehe z.B. Shah [1999, Abschn. 6.1.4]).

2.3.3 Spinrelaxation in GaN

Zuletzt soll die Spinrelaxation in GaN zusammengefasst werden, wie sie in der in Kapitel 1 vorstellten Literatur diskutiert wird. Wie bereits angedeutet wurden von Krishnamurthy et al. [2003] sehr lange Elektronspin-Lebensdauern in sehr reinem GaN vorausgesagt, welche die in GaAs um drei Größenordnungen übersteigen könnten. Den in GaAs beobachtbaren Zeiten von 100 ns bei $T = 5$ K und 1 ns bei Raumtemperatur stehen in GaN Zeiten von 10^5 bzw. 10^3 ns gegenüber, die zu

makroskopischen mittleren freien Weglängen der Spinstreuung führen würden. Grund sind die im Vergleich zu GaAs größere Zustandsdichte im Leitungsband, die größere Bandlücke und insbesondere die geringere Spin-Bahn-Aufspaltung. Ähnliche Ergebnisse zeigen Yu et al. [2005] in kubischem GaN. Die Lebensdauer des Lochspins wird mit etwa 10^{-2} ps als extrem kurz beschrieben.

Nach theoretischen Untersuchungen zur Spinstreuung von Jena [2004] führt Streuung an Versetzungen in GaN im Rahmen des DP-Mechanismus aufgrund der großen Bandlücke und der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer langen Spinlebensdauer der Elektronen im Leitungsband. Die Impulsstreuung laufe so schnell ab, dass zwischen den Streueignissen keine wesentliche Spinpräzession und damit keine Dephasierung stattfinden kann, da die effektiven magnetischen Felder zu schnell fluktuieren. Bei niedrigen Temperaturen (≤ 20 K) dominiere der EY-, bei hohen Temperaturen hingegen der DP-Mechanismus. Bei Raumtemperatur erfolge daher eine Zunahme der Lebensdauer mit steigender Versetzungsdichte. Die Experimente von Beschoten et al. [2001] bestätigen diese Erwartung. Trotz einer hohen Versetzungsdichte konnten relativ lange Relaxationszeiten beobachtet werden. Beschoten et al. [2001] und Buß et al. [2010], die jeweils Kerr-Untersuchungen präsentieren, halten den DP-Mechanismus für den bestimmenden bei der elektronischen Spinrelaxation. Brimont et al. [2008b] hingegen halten den EY-Mechanismus, unterstützt durch Streuung an Versetzungen, für dominant bei der exzitonischen Spinrelaxation. Eine hohe Versetzungsdichte reduziere die Spinlebensdauer. Diese Aussage wird unterstützt durch Jena [2004]: Die gesamte Spinrelaxation müsse, wenn nicht nur der DP-Mechanismus betrachtet werde, durch Streuung (an Phononen, ionisierten Fremdatomen und Defekten wie Versetzungen) in jedem Fall effizienter werden. Spinstreuung lasse sich daher am besten durch die Vermeidung von Versetzungen reduzieren. Auch Kuroda et al. [2004] vermuten den defektunterstützten EY, ähnliches gilt für Otake et al. [2006].

Es stellt sich die Frage, welche Ursache nun der gravierende Unterschied zwischen den elektronischen (Beschoten und Buß) und exzitonischen (Brimont, Ishiguro, Otake, Kuroda) Relaxationszeiten hat. Ishiguro et al. [2007] äußern zunächst die Vermutung, der Unterschied zwischen Kurodas und Beschotens Ergebnissen könnte durch eine geringere Qualität der von ersterem verwendeten Proben verursacht sein. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da Ishiguro et al. in Proben

sehr hoher Materialqualität ebenfalls kurze Zeiten beobachten. Sie schreiben die besonders kurzen Spinlebensdauern für Exzitonen der Kopplung von Elektron und Loch über die Austausch-Wechselwirkung zu. Diese schaffe einen zusätzlichen, effektiven Relaxationskanal, woraus (unterstützt durch eine schwache Temperaturabhängigkeit) gefolgert wird, dass der BAP-Mechanismus dominant sei. Brimont widerspricht dem und meint, der gemeinsame Flip des gesamten Exzitonspins sei gegenüber dem defektunterstützten EY-Mechanismus zu vernachlässigen. Unterstützt wird dies durch die Aussage von Krishnamurthy, dass der Einfluss des BAP erst ab einer Akzeptorkonzentration von mindestens $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ mit dem des EY vergleichbar sei.

In GaAs führt die Konkurrenz der verschiedenen Mechanismen zu einem Maximum der Spinlebensdauer in Abhängigkeit der Donatorkonzentration am Metall-Isolator-Übergang (engl. metal-insulator transition, MIT) [Dzhioev et al. 2002]. Beschoten und Buß konnten ebendies in GaN-Schichten mit Kerr-Experimenten zeigen.⁷ Für Beschoten ist die Ursache unklar und, da DP und EY jeweils monoton von der Dotierung abhängen, wurde ein zusätzlicher Mechanismus vermutet. Buß et al. erklären dieses Verhalten im Rahmen des DP-Mechanismus. Mit anderen Methoden ist die Dotierabhängigkeit bisher nicht untersucht worden. Nach Jena [2004] führt im Rahmen des DP die Zunahme der Dotierung zu einer schnelleren Spinrelaxation, da die elektrischen Felder der Versetzungen abgeschirmt werden, die die Spinlebensdauer verlängern. Im Rahmen des EY-Mechanismus würde eine Abschirmung der Versetzungen hingegen zu einer Abnahme der Spinstreuung führen.

⁷ In GaN liegt theoretischen [Ferreira da Silva et al. 2001, Ferreira da Silva und Persson 2002] und experimentellen [Wolos et al. 2011] Untersuchungen zufolge der Metall-Isolator-Übergang bei einer kritischen Si-Konzentration von etwa 10^{18} cm^{-3} .

Kapitel 3

Probencharakterisierung

In Abschnitt 3.1 werden zunächst die Proben vorgestellt, die für die in Kapitel 5 gezeigten Untersuchungen der Spinlebensdauer verwendet wurden. Im Abschnitt 3.2 werden die Methode der linearen Reflektanzspektroskopie zur optisch Charakterisierung beschrieben und die damit ermittelten Probeneigenschaften diskutiert.

3.1 Materialeigenschaften und Probenauswahl

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde eine Reihe von epitaktischen Galliumnitrid-Schichten ausgewählt, die sich einerseits in ihrer Dotierkonzentration, andererseits in ihrer Versetzungsdichte unterscheiden. Dies sind die in Bezug auf die Spindynamik relevanten Materialparameter, wie zuvor in Unterabschnitt 2.3.2 besprochen. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht.

Drei GaN-Schichten, MS1–3, mit unterschiedlichen Si-Donatorkonzentrationen

Probe	Bezeichnung	n -Dotierung	Versetzungsdichte
MBE-Schicht 1	MS1	$< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$
MBE-Schicht 2	MS2	10^{17} cm^{-3}	$5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$
MBE-Schicht 3	MS3	10^{18} cm^{-3}	$5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$
HVPE-Schicht freistehend 1	FS1	$< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	10^6 cm^{-2}
HVPE-Schicht freistehend 2	FS2	$< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	10^6 cm^{-2}

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Proben.

wurden per Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy, MBE) auf kommerziell verfügbaren, nominell undotierten GaN-Saphir-Templates⁸ abgeschieden. Die Schichten sind etwa 500 nm dick, was deutlich oberhalb der optischen Eindringtiefe im Spektralbereich der freien Exzitonen von weniger als 100 nm liegt (bei tiefen Temperaturen ist $\alpha > 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [Stepniewski et al. 1997, Muth et al. 1997]). Sie weisen eine Versetzungsdichte von $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ auf, die durch die verwendeten Templates bedingt ist. Einzelne der unten gezeigten Messungen zur Bestimmung der experimentellen Bedingungen wurden auch direkt mit unbewachsenen Template-Stücken ausgeführt. MS1 ist nominell undotiert (not intentionally doped, NID) und weist, gegeben durch die Wachstumsbedingungen, eine (Hintergrund-)Donatorkonzentration n_D von weniger als 10^{16} cm^{-3} auf. Die Probe MS3 weist eine Dotierung von 10^{18} cm^{-3} auf, was für GaN im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs liegt (siehe Unterabschnitt 2.3.3). Hergestellt wurden die MBE-Schichten von Dr. Sergio Fernández-Garrido am Paul-Drude-Institut, Berlin.

Dem gegenüber stehen die mit einigen hundert μm wesentlich dickeren, freistehenden Schichten FS1 und FS2, zur Verfügung gestellt von der Gruppe von Prof. Ke Xu vom Suzhou Institute of Nanotech and Nanobionics (Chinese Academy of Sciences). Diese Proben wurden per Hydridgasphasenepitaxie (engl. hydride vapour phase epitaxy, HVPE) gewachsen, sind von ihren Saphir-Substraten abgelöst und beidseitig poliert. Sie weisen, bedingt durch den Wachstumsprozess, eine sehr hohe Materialqualität auf. Neben einer geringen Konzentration von Fremdatomen und einer niedrigen Verspannung besitzen sie insbesondere sehr geringe Versetzungsdichten. Letztere sind in beiden FS-Proben vergleichbar und liegen nominell bei etwa 10^6 cm^{-2} . FS2 ist gegenüber FS1 in einem deutlich optimierten Herstellungsprozess entstanden, der auf eine nochmals verbesserte Materialqualität hoffen lässt. Experimentell nachvollziehen lässt sich dieses noch nicht. Mit Hilfe von hier nicht gezeigten Kathodolumineszenz-Untersuchungen, die die Durchstoßpunkte der Versetzungen durch die Probenoberfläche sichtbar machen, wurde für FS2 eine Versetzungsdichte in der Größenordnung von 10^6 cm^{-2} bestätigt. Diese Untersuchungen wurden von Dr. Uwe Jahn am Paul-Drude-Institut durch-

⁸ Es handelt sich um GaN-Schichten mit mehreren μm Dicke, die auf polierten Saphir-Substraten per metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl. metal organic chemical vapor phase epitaxy, MOVPE) abgeschieden wurden.

geführt.

3.2 Optische Eigenschaften

3.2.1 Lineare Reflektanz-Spektroskopie

Der Zugang zur Untersuchung der Spindynamik erfolgt über die Betrachtung der Modulation der optischen Eigenschaften. Die relevante Methode zur optischen Charakterisierung ist daher die *lineare Reflektanz-Spektroskopie*. Der verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Aus dem

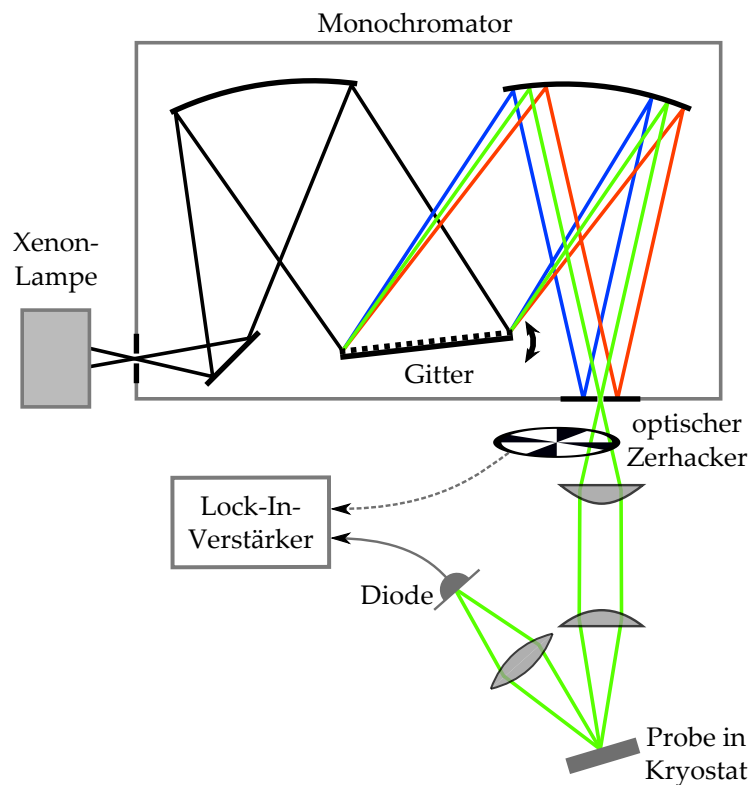


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau zur spektralen Reflektanz-Messung. Über den Monochromator wird die Wellenlänge schrittweise variiert, um ein Spektrum aufzunehmen. Durch die Verwendung eines Helium-Durchflusskryostaten lassen sich Messungen bei tiefen Temperaturen durchführen.

Weißlicht-Spektrum einer Xenon-Kurzbogenlampe wird mit Hilfe eines Monochromators die Wellenlänge für die Messung ausgewählt. Aus dem durch das Beugungsgitter aufgefächerten Spektrum wird dazu mit dem Austrittsspalt ein schmaler Wellenlängenbereich ausgeschnitten. Über die schrittweise Rotation des Gitters wird die Ausgangswellenlänge des Monochromators variiert, um durch sequentielle Messpunktaufnahme spektrale Informationen zu erfassen. Das aus dem Monochromator austretende Licht wird über Linsen zunächst kollimiert und auf die Probe fokussiert, der reflektierte Anteil wird auf die aktive Fläche einer Silizium-Photodiode abgebildet. Ein- und auslaufender Strahl stehen idealerweise senkrecht auf der Probenoberfläche, durch Begrenzungen im tatsächlichen Aufbau tritt bei der Reflektion eine Abweichung von der Oberflächennormale auf, die weniger als 10° beträgt. Zur Messung der im Allgemeinen geringen Intensität und zur Filterung von Streu- und Hintergrundlicht wird ein Lock-In-Verstärker verwendet. Die dazu notwendige Signalmodulation wird durch einen optischen Zerkhacker (eine rotierende Sektorblende) im Strahlengang erzeugt. Um Reflektanzmessungen bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, werden die Proben in einen Helium-Durchflussskryostaten mit Hitzeschild eingebaut, der bis in den Bereich von etwa 5 K arbeitet.

Um die gemessenen Spektren mit der Bandstruktur in Zusammenhang setzen zu können, wird die Wellenlänge λ nach

$$E = \frac{h c_0}{n} \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

in die entsprechende Photonen-Energie (angegeben in Elektronenvolt) umgerechnet. Dabei steht $h = 6,62606896(33) \cdot 10^{-34}$ Js für das Plancksche Wirkungsquantum, $c_0 = 299792458$ m/s für die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit und $e = 1,602176487(40) \cdot 10^{-19}$ C für die Elementarladung [CODATA 2006]. Der (wellenlängenabhängige) Brechungsindex n von Luft wurde für den Bereich der untersuchten Übergänge als $n = 1,00029$ gewählt.⁹ Abbildung 3.2 zeigt ein Eichspektrum einer Quecksilber-Entladungslampe. Wie zu sehen ist, lässt sich mit dem verwendeten Gitter mit einer Strichdichte von 1200 mm^{-1} und mit Ein- und Austrittsspalten mit einer Breite von typischerweise $50 \mu\text{m}$ eine spektrale Auflösung von $0,06\text{--}0,07 \text{ nm}$ erzielen. Im nahen Ultraviolett-Bereich (UV-Bereich) entspricht dies

⁹ Siehe <http://refractiveindex.info/legacy/>

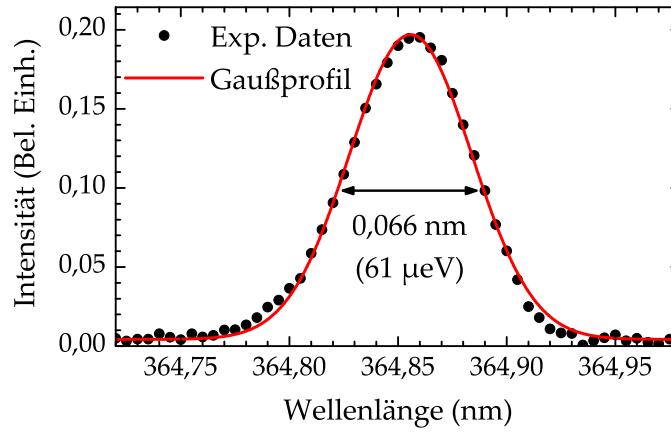


Abbildung 3.2: Typisches Eichspektrum des Monochromators mit Spaltbreiten von $50\,\mu\text{m}$ und einem Gitter mit einer Strichdichte von $1200\,\text{mm}^{-1}$. Gezeigt ist das Spektrum der $365,02\,\text{nm}$ -Hg-Linie einer Pen-Ray-Entladungslampe. Die Halbwertsbreite der Linie beträgt $0,066\,\text{nm}$, was bei dieser Wellenlänge rund $61\,\mu\text{eV}$ entspricht.

einer Auflösung von etwa $61\,\mu\text{eV}$. Um den Einfluss der spektralen Eigenschaften von Lampe, Monochromator, Linsen und Kryostat-Fenstern zu kompensieren, wird zur Korrektur ein Spektrum der Xenon-Lampe verwendet, das ohne Reflexion an der Probe aufgenommen wurde.

3.2.2 Reflektanz-Spektren

Ein exemplarisches Reflektanz-Spektrum der mitteldotierten GaN-Schicht MS2 bei einer Temperatur von $20\,\text{K}$ ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Zu sehen sind die Absorptionslinien der freien A- und B-Exzitonen FX_A und FX_B , die mit dem phänomenologischen Ausdruck

$$R(E) = R_0 + \sum_x R_x \operatorname{Re} \left(\frac{E_x - E + i\Gamma_x/2}{(E_x - E)^2 + (\Gamma_x/2)^2} e^{i\Theta_x} \right) \quad (3.2)$$

[Korona et al. 1996] angepasst wurden. Dabei stehen R_0 und R_x für Untergrund und Amplitude der Reflektanz des x -ten Exzitons, E_x und Γ_x stehen für die Übergangsenergie und den Verbreiterungsparameter. Der Ausdruck beschreibt ein Lorentzförmiges Absorptionsprofil, wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Die über die

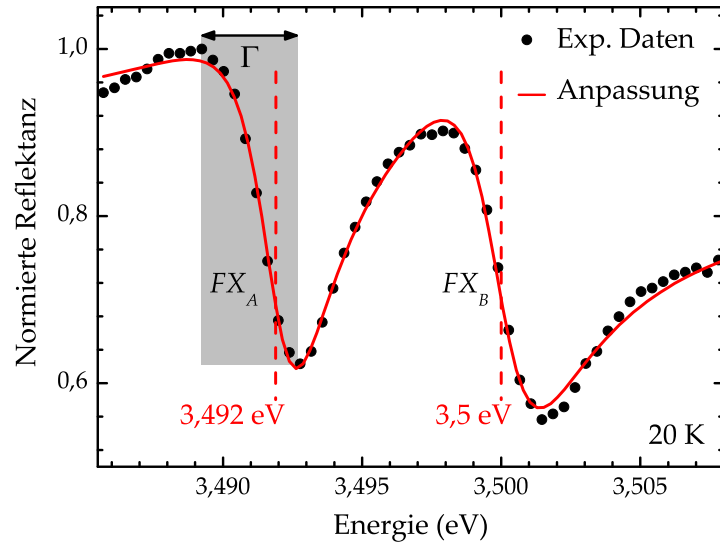


Abbildung 3.3: Lineares Reflektanz-Spektrum der Schicht MS2 ($n_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) bei $T = 20 \text{ K}$. Dargestellt sind die Absorptionslinien der freien A- und B-Exzitonen zusammen mit der im Text beschriebenen phänomenologischen Anpassung. Gestrichelt eingezeichnet sind die angepassten Übergangsenergien.

Anpassung erhaltenen Übergangsenergien liegen jeweils in der Flanke der Exzitonen-Resonanz. Der Verbreiterungsparameter entspricht der Linienbreite des Lorentz-Oszillators, die sich im Abstand der Extrempunkte niederschlägt. Mit Θ wurde ein phänomenologischer Phasenfaktor eingeführt, der die Kurvenform gegenüber der des einfachen Lorentz-Oszillators modifiziert, jedoch Linienbreite und energetische Lage des Übergangs unverändert lässt. Die einfache Beschreibung reicht an dieser Stelle für die Anpassung aus. Eine Betrachtung im Exzitonen-Polaritonen-Modell ist nicht notwendig, da Einflüsse auf die Kurvenform durch den Phasenfaktor behandelt werden können. Die Ergebnisse der Anpassungen für die untersuchten Proben sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Abbildung 3.4 stellt vergleichend Spektren der freien Exzitonen in der Probe FS1 aus Photolumineszenz- und Reflektanz-Spektroskopie bei tiefer Temperatur dar. Die Positionen der PL-Linien passen gut mit den Übergangsenergien aus der Anpassung der Reflektanz überein. Das im Lumineszenz-Spektrum dominante neutrale donatorgebundene Exziton D^0X_A taucht im Reflektanzspektrum nicht auf.

3.2 Optische Eigenschaften

Probe	Temperatur (K)	E_{FX_A} (eV)	E_{FX_B} (eV)	Γ_A (meV)
MS1	20	3,4919	3,4999	3,2
	80	3,4873	3,4963	3,8
	120	3,4802	3,4887	4,6
MS2	20	3,4920	3,5000	3,2
	80	3,4872	3,4954	3,6
	120	3,4803	3,4881	4,0
MS3	20	3,4908	3,5025	5,4
	80	3,4875	3,5010	6,6
	120	3,4814	3,4942	6,6
FS1	20	3,4790	3,4845	1,2
	80	3,4742	3,4797	1,8
	120	3,4678	3,4729	3,6
FS2	5	3,4790	3,4843	1,0
	20	3,4785	3,4837	1,2
	50	3,4766	3,4819	1,8
	80	3,4728	3,4779	2,4
	120	3,4652	3,4707	3,6

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Anpassungen der Reflektanzspektren der freien Exzitonen.

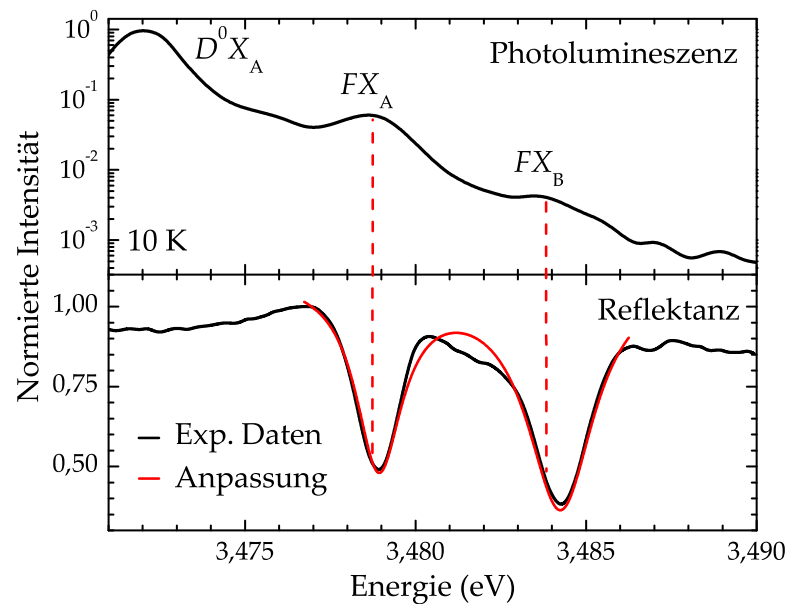


Abbildung 3.4: Vergleich von Photolumineszenz- (oben) und Reflektanzspektren (unten) der Probe FS1 bei etwa 10 K. Gestrichelt dargestellt sind die Übergangsenergien, die aus der Anpassung des Reflektanzspektrums resultieren. Diese stimmen gut mit den Positionen der PL-Linien überein. Da die PL-Spektren dominierende donatorgebundene Exziton ist im Reflektanzspektrum nicht zu beobachten.

Bei der Absorption werden bewegliche, gekoppelte Elektron-Loch-Paare erzeugt, die freien Exzitonen. Ein Teil dieser wird anschließend von neutralen Donatoren eingefangen und geht dabei in eine Konfiguration etwas niedrigerer Energie über. Rekombinieren diese gebundenen Exzitonen schließlich, so tragen sie, wie die FX , zur Lumineszenz bei. Besonders bei tiefen Temperaturen werden viele Exzitonen gebunden. Typischerweise dominieren die D^0X_A -Linien dann wie im oberen Teil von Abbildung 3.4 gezeigt das Spektrum. In den Reflektanz-Spektren hingegen sind keine D^0X_A -Resonanzen auszumachen. Bei der Absorption werden diese, genau wie die freien Exzitonen, zwar resonant erzeugt. Im Kristall ist der Anteil der Gitterplätze, die durch Donatoren besetzt sind, jedoch sehr gering. Bei der dargestellten Probe FS1 kommen auf etwa $4,4 \cdot 10^{22}$ Gitteratome pro Kubikzentimeter weniger als 10^{16} Fremdatome. Die Übergangswahrscheinlichkeit für gebundene Donatorzustände ist daher klein gegenüber der für die Anregung freier Exzitonen

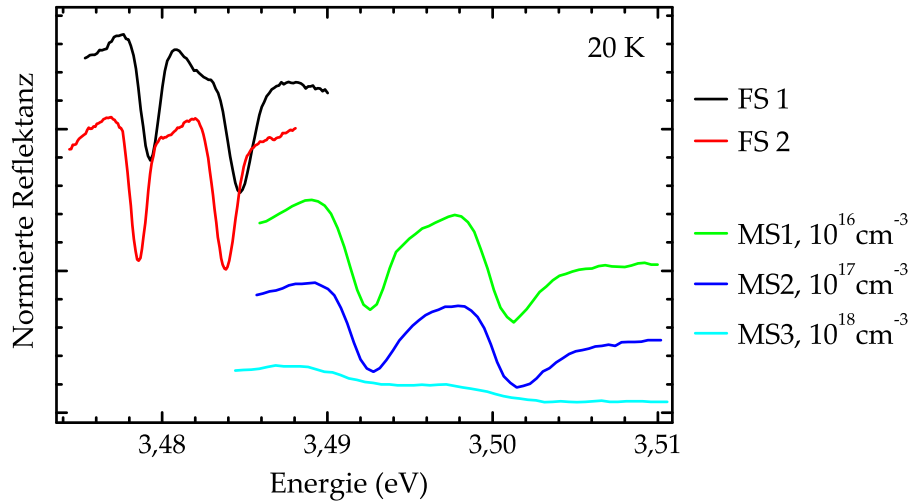


Abbildung 3.5: Übersicht über die Reflektanzspektren der verwendeten Proben bei $T = 20$ K. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. Aufgrund ihrer Verspannung sind die MBE-Schichten energetisch stark blauverschoben, die schmalen Übergänge der FS-Proben deuten auf eine sehr hohe Materialqualität hin. Die in der am höchsten dotierten Probe MS3 stark reduzierten Exziton-Resonanzen sind auf ein annähernd metallisches Verhalten zurückzuführen.

aus dem Kontinuum.

Eine Übersicht über die Spektren der verwendeten Proben bei 20 K ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Es fällt sofort ins Auge, dass die Exzitonen der MBE-Schichten gegenüber den frei-stehenden Schichten spektral um etwa 14 meV blauverschoben sind. Dies ist auf die Materialverspannung zurückzuführen, die durch die thermische Fehlanpassung von GaN und Saphir in den verwendeten Templates auftritt. Die beiden FS-Proben ähneln einander sehr stark in ihren optischen Eigenschaften, FS1 ist gegenüber FS2 nur gering blauverschoben, die Breite der Übergänge ist annähernd identisch. Die Separation zwischen A- und B-Exziton beträgt (unabhängig von der Temperatur) etwa 5,3 meV.

Die Resonanzen in den Spektren der frei-stehenden Schichten sind deutlich schmaler als die in denen der MBE-Schichten. Aus den Anpassungen erhält man bei $T = 20$ K Linienbreiten von 1,2 meV für FS1 und FS2 bzw. 3,2 meV für die beiden niedrig dotierten MS1 & MS2. Die schmalen Übergänge erstgenannter Pro-

ben weisen auf eine hohe Materialqualität hin. Für die (temperaturunabhängige) inhomogene Verbreiterung der Exziton-Resonanzen sind Punktdefekte wie etwa Fremdatome und Liniendefekte wie Versetzungen wichtig. Insbesondere Letztere erzeugen ausgedehnte Verspannungsfelder, die eine inhomogene Verteilung der Übergangsenergien der Exzitonen in ihrer Umgebung verursachen. Zudem tragen Oberflächenstreuung und Elektron-Elektron-Wechselwirkung zur inhomogenen Linienbreite bei [Morkoç 2008b, Abschn. 5.3.1.1]. Mit hoher Dotierkonzentration verbreitern sich die Übergänge der MBE-Schichten deutlich, gleichzeitig geht die Absorption zurück. Im Wesentlichen wird durch die mit der Dotierung eingebrachten Ladungsträger die Coulomb-Wechselwirkung abgeschirmt. Die Abschirmung führt zu einer reduzierten Exzitonen-Bindung und damit zu einer verminderten Anzahl gebundener Elektron-Loch-Paare Fox [2010, Abschn. 4.4]. Exziton-Exziton-Wechselwirkungen, die zu einer Dissoziation der Exzitonen in ein Elektron-Loch-Plasma führen, spielen nur bei starker optischer Anregung eine Rolle, was hier nicht zu erwarten ist. Die schwach ausgeprägten Exziton-Resonanzen in MS3 deuten auf annähernd metallisches Verhalten hin. Eine Probe

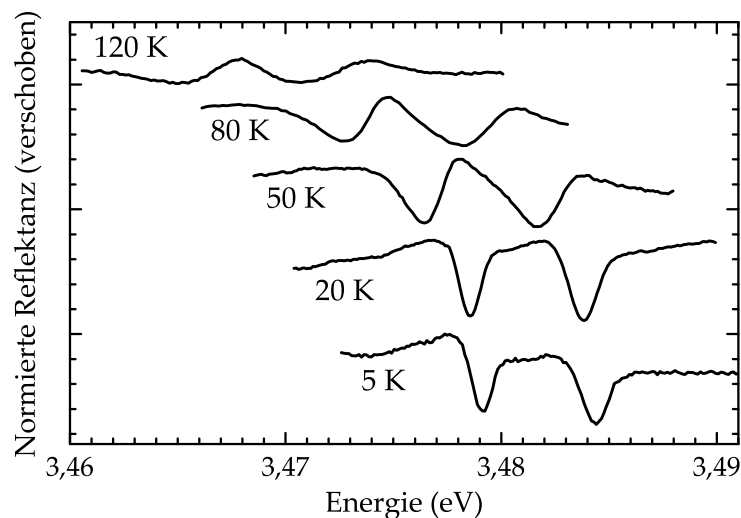


Abbildung 3.6: Temperaturabhängigkeit der freien Exzitonen in der Probe FS2. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben. Mit zunehmender Temperatur verursacht die Exziton-Phonon-Wechselwirkung eine Verbreiterung der exzitonischen Absorptionslinien und eine energetische Rotverschiebung.

mit noch größerer Dotierkonzentration (hier nicht gezeigt) weist in ihrer Reflektanz überhaupt keine freien Exzitonen mehr auf.

In GaN ist die Kopplung von Exzitonen mit Phononen stark ausgeprägt. Abbildung 3.6 stellt die Temperaturabhängigkeit der Reflektanz-Spektren am Beispiel der Probe FS2 dar. Mit ansteigender Temperatur treten die deutlichen Exzitonen-Resonanzen in den Hintergrund. Zum einen erfolgt eine Zunahme der Exziton-Phonon-Wechselwirkung, was eine anwachsende spektrale Verbreiterung der Übergänge verursacht [Lee et al. 1986, Viswanath et al. 1998]. Zudem tritt mit steigender Temperatur eine thermisch aktivierte Dissoziation der Exzitonen auf, die eine Abnahme der Absorption bewirkt. GaN weist, wie in Unterabschnitt 2.2.3 bereits besprochen, jedoch eine sehr hohe Exziton-Bindungsenergie auf, die etwa der thermischen Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur entspricht. Exzitonen lassen sich daher in GaN auch bei höheren Temperaturen noch beobachten. An anderer Stelle konnten exzitonische Beiträge zur Absorption bis deutlich über 400 K nachgewiesen werden [Fischer et al. 1997]. Mit zunehmender Temperatur erfolgt eine deutliche Rotverschiebung der Bandlücke und damit auch der exzitonischen Übergangsenergien. Grund sind die temperaturabhängige Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die thermische Gitterausdehnung, die wiederum auf Phonon-Phonon-Wechselwirkung beruht [Pässler 2002, 2001].

Kapitel 4

Zeit- und spinaufgelöste Spektroskopie

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die im Literaturkontext der vorliegenden Arbeit relevanten Methoden der zeit- und spinaufgelösten optischen Spektroskopie gegeben. Die für die in Kapitel 5 gezeigten Untersuchungen verwendete Methode der differentiellen Reflektanzspektroskopie wird eingeführt. In den nachfolgenden Abschnitten 4.2 und 4.3 werden die Details des experimentellen Aufbaus und der verwendeten Messtechnik besprochen. Zuletzt werden in den Abschnitten 4.4 und 4.5 die Bedingungen der optischen Anregung mit den daraus folgenden experimentellen Gegebenheiten diskutiert.

4.1 Methodenübersicht und Experiment

Für die zeitaufgelösten Untersuchungen optisch zugänglicher Prozesse, wie der Relaxation von Ladungsträgerbesetzungen oder Spinpolarisationen, stehen prinzipiell eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Hier soll eine Auswahl der relevanten Techniken kurz zusammengefasst werden.

Zu den experimentell am einfachsten zugänglichen Techniken gehört die zeitaufgelöste Photolumineszenz(PL)-Spektroskopie. Dabei wird die strahlende Rekombination von Ladungsträgerbesetzungen, die durch kurze optische Pulse erzeugt werden, mit Hilfe eines schnellen Detektors in Abhängigkeit der Zeit analysiert. Die Lumineszenz-Intensität bildet direkt die angeregte Ladungsträgerdichte ab, was die unmittelbare Analyse spinpolarisierter Ladungsträgerverteilungen erlaubt. Der Nachteil der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie ist, dass einerseits keine *resonante Anregung* der zu untersuchenden optischen Übergänge möglich ist, da der Detektor Photonen der Laseranregung und der Lumineszenz

gleichzeitig erfasst und zwischen diesen nicht ohne weiteres unterschieden werden kann. Außerdem kann der Detektor durch die große Intensität des Laserpulses gesättigt oder sogar beschädigt werden. Bei der PL-Spektroskopie wird im Allgemeinen eine etwas höherenergetische Anregung gewählt. Dies bedeutet, dass vor der Rekombination noch Relaxationsprozesse zur Bandkante, etwa über Phononen-Streuung, ablaufen müssen, bei denen die Spinpolarisation reduziert werden kann. Die Polarisation der Lumineszenz-Intensität kann dann sehr gering oder gar nicht mehr nachweisbar sein. Bei der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie ist die zeitliche Auflösung zudem im Wesentlichen durch die Antwortfunktion der Detektoren beschränkt. Häufig für zeitaufgelöste PL-Experimente eingesetzte Detektoren wie Streak-Kameras liegen hier typischerweise in der Größenordnung von einigen Pikosekunden [Dyakonov 2008, Abschn. 5.2].

Die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Methode der *differentiellen zeitaufgelösten Reflektanz* gehört in die Klasse der *Anregungs-Abfrage-Techniken* (engl. pump-probe techniques). Diese vereint, dass sie im Allgemeinen auf einer anfänglichen Modulation des zu untersuchenden Systems und einer anschließenden Beobachtung der zeitlichen Entwicklung dieser Modulation beruhen. In den hier beschriebenen Untersuchungen geschieht dies mittels kurzer optischer Pulse. Zunächst wird durch die Absorption eines *Anregungs*-(oder *pump*-)Pulses die Probe aus dem Gleichgewicht gebracht. In den beteiligten elektronischen Bändern werden Ladungsträger erzeugt, die durch ihre Anwesenheit die Übergangswahrscheinlichkeit für optische Anregung beeinflussen. Wie in Unterabschnitt 2.2.2 beschrieben, schlägt sich dies in einer Modifikation des Absorptionskoeffizienten und damit auch des Brechungsindex nieder. Ein solches optisch nicht-lineares Verhalten tritt bei hinreichend hoher Anregungsdichte hervor, wie sie etwa durch fokussierte, gepulste Laserstrahlung erreicht werden kann.

Zu einem späteren Zeitpunkt lässt man an derselben Probenstelle einen zweiten Puls, *Abfrage*-(oder *probe*-)Puls genannt, auftreffen. Durch die Änderung ΔR der reflektierten Intensität gegenüber dem nichtmodulierten Fall lässt sich die Änderung des Brechungsindex experimentell erfassen. Für die hier betrachteten exzitonischen Übergänge lässt sich ΔR als Modifikation der in Unterabschnitt 3.2.2 gezeigten *FX*-Reflektanzspektren in Folge der Auffüllung der freien Zustände auffassen (diese Beschreibung wird später in Unterabschnitt 5.2.2 aufgegriffen). Die

4.1 Methodenübersicht und Experiment

gemessene Reflektanzänderung verhält sich dabei nicht unbedingt monoton mit der Ladungsträgerdichte, wie es bei PL-Messungen der Fall ist. Die Analyse des erhaltenen Signals kann daher deutlich komplizierter als für PL-Experimente sein.

Wird die zeitliche Verzögerung des Abfrage-Pulses durch Änderung der optischen Weglänge variiert, so lässt sich die zeitliche Entwicklung der aufgeprägten Modulation messen. Die zeitliche Antwort des Detektors – etwa einer Photodiode – spielt dabei keine Rolle. Diese Methode lässt prinzipiell eine sehr hohe zeitlichen Auflösung zu, da diese nur durch die zeitliche Länge der Pulse bedingt wird. Insbesondere zeichnet sie sich, verglichen mit der PL-Spektroskopie, durch resonante Anregung aus. Diese erfordert jedoch auch eine exakte Anpassung der Laser-Wellenlänge an die zu untersuchenden Übergänge. In dieser Arbeit kommt die energetisch entartete Variante zum Einsatz: Anregungs- und Abfrage-Puls stimmen in ihrer energetischen Lage und auch in ihrer spektralen Breite überein.

Die bis jetzt beschriebenen zeitaufgelösten Methoden erhalten ihre Spinempfindlichkeit durch die Anwendung des in Abschnitt 2.3 eingeführten Prinzips der optischen Orientierung. Durch die Kontrolle der optischen zirkularen Polarisierung, z.B. durch die Verwendung von $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen, kann im betrachteten GaN unter Ausnutzung der optischen Auswahlregeln (vergleiche Abbildung 2.6) eine Spinpolarisation der beteiligten Ladungsträger aufgeprägt werden. Anschließend lässt sich diese, wie weiter unten beschrieben, über die Analyse des Grades der zirkularen Polarisierung der PL-Intensität bzw. der Reflektanz nachweisen.

In der im Kontext dieser Arbeit relevanten Literatur spielen, wie in Abschnitt 1.2 angedeutet, zwei weitere Methoden eine Rolle: Die zeitaufgelöste Kerr-/Faraday-Spektroskopie und die Vier-Wellen-Mischung (engl. four wave mixing). Die erstgenannte Methode beruht auf dem magneto-optischen Kerr-Effekt: Bei der Reflexion an der Probe wird die Polarisierungsebene von linear polarisiertem Licht in Abhängigkeit der Magnetisierung rotiert. Wie oben beschrieben wird durch einen zirkular polarisierten Anregungs-Puls eine Spinpolarisation und damit eine Magnetisierung erzeugt. Linear polarisiertes Licht lässt sich als kohärente Superposition von links- (σ^+) und rechts (σ^-) zirkular polarisiertem Licht betrachten. Ändert sich durch die Magnetisierung die Besetzung von Spin-up- und Spin-down-Zuständen, so tritt aufgrund der optischen Auswahlregeln eine Differenz zwischen den zugehörigen Brechungsindizes n_{σ^+} bzw. n_{σ^-} auf. Die damit verbunde-

nen unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Material verursachen einen Phasenschub zwischen der σ^+ - und σ^- -Komponente. Der Phasenschub hat eine Rotation der Polarisationssebene der Superposition zur Folge. Neben der Rotation kommt es durch die geänderten Brechungsindizes auch zu einem Unterschied zwischen den reflektierten Intensitäten der beiden Komponenten, was eine elliptische Polarisation der Überlagerung verursacht. Analog dazu spricht man vom Faraday-Effekt bzw. von Faraday-Rotation, wenn das Experiment statt in Reflektions- in Transmissionskonfiguration durchgeführt wird. Der zeitliche Verlauf der Rotation des verzögerten Abfragepulses bildet die Spinrelaxation ab. Zusätzlich kann ein konstantes externes magnetisches Feld angelegt werden, das eine Spinpräzession verursacht, die sich als Oszillation in den Transienten niederschlägt und Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften erlaubt (siehe Qiu und Bader [2000], Dyakonov [2008, Abschn. 5.3]). Die zweitgenannte Methode beruht auf der Erzeugung transients Gitter. Bei der hier relevanten Variante der entarteten Drei-Strahl-Vier-Wellen-Mischung werden zwei Anregungspulse mit kollinear polarisiert verwendet, die gleichzeitig auf der Probe auftreffen. Durch Interferenz der Pulse wird eine periodische räumliche Verteilung von Ladungsträgern induziert, die eine räumliche Modulation des Brechungsindex nach sich zieht. Einem dritten, zeitlich verzögerten Abfragepuls dient diese Verteilung als Beugungsgitter. Der Zerfall des aufgeprägten Gitters schlägt sich in der Intensität des gebeugten Signals nieder und wird durch die Lebensdauer der angeregten Ladungsträgerbesetzung und deren Diffusion bestimmt [Shah 1999, Abschn. 1.3]. Mit der Verwendung anderer Polarisationskonfigurationen lassen sich auch Gitter erzeugen, die nicht durch die Ladungsträgerdichte bestimmt sind. Bei gekreuzter Ausrichtung der linearen Polarisierungen der beiden Anregungspulse herrscht bei der Interferenz eine räumlich uniforme optische Feldstärke, was eine homogene Ladungsträgerdichte zur Folge hat. Jedoch entsteht durch die Interferenzbedingungen eine räumliche Modulation der optischen Polarisation, die periodisch zwischen links- und rechtszirkular wechselt. Aufgrund der optischen Auswahlregeln bildet sich für jede der beiden zirkularen Polarisierungen ein Spingitter, das dann jeweils entsprechend zirkular polarisiertem Licht als Beugungsgitter dient. Im Experiment wird zur Abfrage ein verzögerter, linear polarisierter Puls verwendet. Wie oben erwähnt ist dieser als Superposition der beiden zirkularen Polari-

sationsrichtungen anzusehen. Über dessen Beugung in Abhängigkeit der Verzögerung lässt sich somit der gemeinsame Zerfall der beiden Spingitter beobachten, der durch die Relaxation und Diffusion der angeregten Spinausrichtung bestimmt ist [Cameron et al. 1996].

Im folgenden werden die experimentellen Details der verwendeten Anregungs-Abfrage-Methode zur zeit- und spin-aufgelösten Reflektanz-Messung dargestellt.

4.2 Optische Anordnung und Messtechnik

Zur Erzeugung der (ultra-)kurzen optischen Pulse wird ein modengekoppeltes Titan:Saphir-Laser-System (Coherent Mira 900) verwendet, das durch einen dioden-gepumpten Festkörperlaser (Coherent Verdi V10) gepumpt wird. Je nach Konfiguration lassen sich Pulse mit einer Länge von wenigen hundert Femtosekunden oder wenigen Pikosekunden erzeugen. Dabei beträgt die Wiederholrate etwa 76 MHz. Die Wellenlänge liegt typischerweise im nahen infraroten Bereich des optischen Spektrums, im Folgenden als *Fundamentalwellenlänge* des Lasers bezeichnet. Für Untersuchungen in der Nähe der Bandlücke von Galliumnitrid, die bei Raumtemperatur bei etwa 3,45 eV ($\approx 359,3$ nm) liegt [Chichibu et al. 1997, Shan et al. 1995, Muth et al. 1997], werden diese durch Frequenzverdoppelung¹⁰ mit Hilfe eines BBO-Kristalls (Beta-Bariumborat, optisch stark nichtlinear und doppelbrechend) in den nahen UV-Bereich konvertiert. Um die spektralen Merkmale,

¹⁰ Die Polarisation, wie in Gleichung 2.1 angegeben, hat im Allgemeinen Terme höherer Ordnung mit nichtlinearer Feldabhängigkeit:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \right) \quad (4.1)$$

Eine einlaufende Welle mit der Kreisfrequenz ω verursacht über den Term zweiter Ordnung in Materialien mit großer Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ einen Polarisationsanteil, der mit der doppelten Frequenz 2ω schwingt und wiederum ein äußeres Feld erzeugt: Die *zweite Harmonische* zur einlaufenden Welle. Für einen gaußförmigen optischen Puls mit der Halbwertsbreite τ

$$E(t) = E_0 e^{-(t/\tau)^2} \quad (4.2)$$

bedeutet dies aufgrund der quadratischen Feldstärke-Abhängigkeit einen Polarisations-term zweiter Ordnung mit

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E_0^2 e^{-2(t/\tau)^2} \equiv P_0 e^{-(t/\tau')^2}. \quad (4.3)$$

Der frequenzverdoppelte Puls weist eine neue Pulslänge $\tau' = \tau/\sqrt{2}$ auf, die um den Faktor $\sqrt{2}$ kürzer als die des Eingangspulses ist (siehe z.B. Demtröder [2007]).

die von Interesse sind, *resonant* untersuchen zu können, lässt sich die Laserwellenlänge durchstimmen.

Die Strahlführung des vollständigen Experiments ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Im Fall der hier beschriebenen energetisch entarteten Variante werden Anregungs- und Abfrage-Strahl per Strahlteiler aus einer gemeinsamen Laser-Quelle erzeugt. Der Abfrage-Strahl wird mit Hilfe eines zur Strahlumkehrung verwendeten Retroreflektors (Tripelprisma) über eine mechanische Verzögerungs-Stufe geführt, mit der sich die optische Weglänge und damit die Laufzeit relativ zum Anregungs-Puls einstellen lässt. Entsprechend der Lichtgeschwindigkeit bedeutet eine Verfahrstrecke von 150 μm eine Laufzeitän-

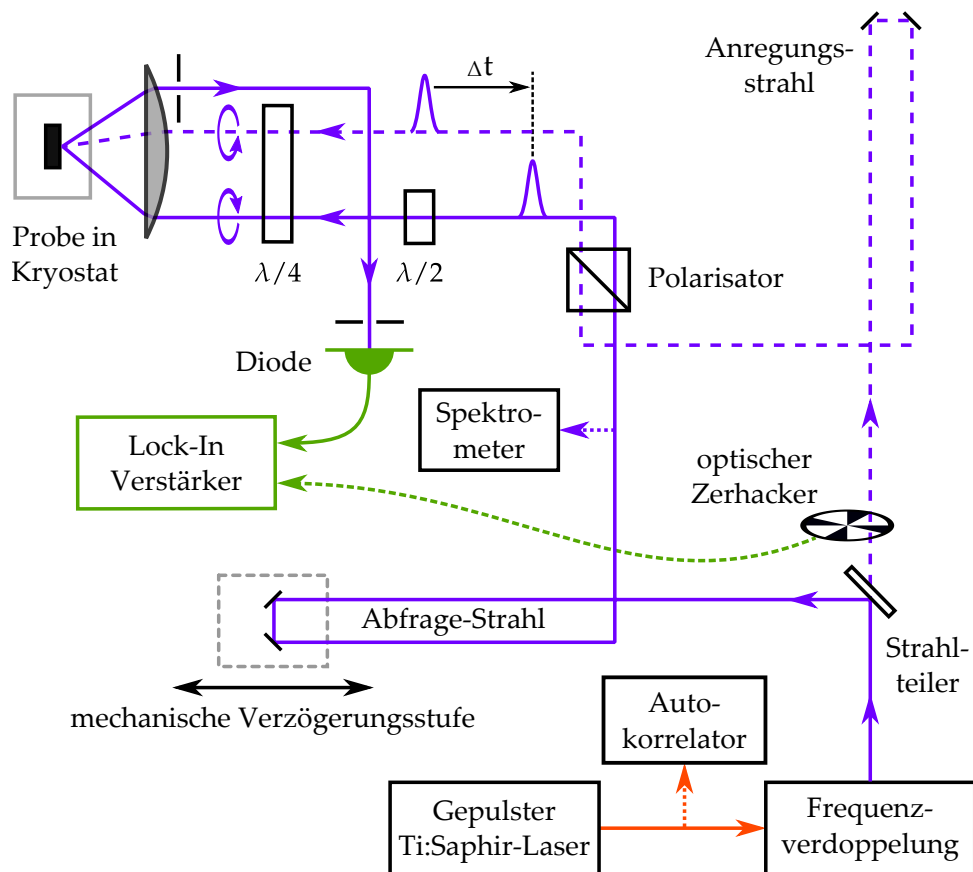


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Anregungs-Abfrage-Experiments.

derung von etwa einer Pikosekunde (der Lichtpuls legt die doppelte Verfahrsstrecke zurück). Durch sequentielle Messungen für viele verschiedene Verzögerungseinstellungen lassen sich zeitaufgelöste Transienten aufnehmen. Wie bereits erwähnt, wird die zeitliche Auflösung durch die Eigenschaften der optischen Pulse limitiert. Änderungen der optischen Weglänge durch thermische Einflüsse, wie etwa Dichteschwankungen der Umgebungsluft, oder mechanische Einflüsse, etwa die Schrittweite der Verzögerungsstufe, spielen in dieser Hinsicht keine Rolle.

Anregungs- und Abfrage-Strahl werden konfokal so auf die Probe fokussiert, dass sich die Brennpunkte räumlich bestmöglich überlappen. Um die Transientenaufnahme nicht durch die Änderung des Überlapps und einer damit verbundenen Signaländerung zu überlagern, muss die Strahlrichtung mit der Translationsrichtung der Verzögerungsstufe übereinstimmen. Um dies zu erreichen, ist neben einer exakten Justage eine hohe Winkelgenauigkeit des Retroreflektors erforderlich. Damit die optischen Auswahlregeln Gültigkeit besitzen, müssen definierte Polarisationsseigenschaften hergestellt werden: Die Richtung des \mathbf{k} -Vektors soll mit der Galliumnitrid c -Achse und damit mit der Oberflächennormalen der Probe übereinstimmen. Der im Experiment realisierbare Winkel beträgt etwa 7° . Mit derselben Linse wird der reflektierte Abfrage-Strahl wieder kollimiert und dessen Intensität mit einer Standard-Silizium-Photodiode erfasst und dem Lock-In-Verstärker zugeführt. Der auslaufende Anregungsstrahl und das auftretende Streulicht werden bestmöglich unterdrückt.¹¹ Der Anregungs-Strahl wird hinter dem Strahlteiler durch einen optischen Zerkhacker periodisch blockiert. Die Modulationsfrequenz von typischerweise < 200 Hz dient als Referenzsignal für den Lock-In-Verstärker, mit dessen Hilfe sich ein kleines, modulierte Wechselspannungssignal auf einem großen Gleichspannungs-Untergrund messen lässt. Zu beachten ist hier, dass nicht der Abfrage-Strahl periodisch moduliert wird, sondern die optischen Eigenschaften der Probe selbst. Das erhaltene Lock-In-Signal ist also abgesehen von einem Streulichtanteil proportional zur Differenz der Reflektanzen zwischen moduliertem und unmoduliertem Zustand. Für die *relative differentielle Reflektanz* gilt dann

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{I_R}{I_{R_0}}. \quad (4.4)$$

¹¹ Da dies nicht vollständig möglich ist, wird zu Beginn jeder Messung zur späteren Korrektur das Streulicht bei blockiertem Abfragestrahl ermittelt.

Dabei steht I_R (I_{R_0}) für die Intensität des an der Probe reflektierten Abfrage-Strahls mit (ohne) zuvor aufgeprägter Anregung. I_{R_0} ist ein Maß für die lineare Reflektanz und wird ermittelt, indem parallel zur Lock-In-Messung (mit derselben Diode) die reflektierte Intensität immer dann erfasst wird, wenn der Zerhacker den Anregungsstrahl blockiert. $\Delta R/R$ wird in Abhängigkeit der Zeitverzögerung durch den Laufzeitunterschied dargestellt, um Transienten zu erhalten, die die zeitliche Entwicklung der Anregung des Probensystems beschreiben. Damit durch den Abfragepuls das System nicht noch zusätzlich moduliert wird, muss die Leistung klein gegenüber der Anregung sein. Um auf der anderen Seite bei der Messung noch ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird durch die Wahl des Strahlteilers und mit Hilfe optischer Neutraldichtefilter ein Intensitätsverhältnis von etwa 1 : 30 eingestellt. Um Messungen bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, werden die zu untersuchenden Proben in einem Durchfluss-Kryostaten mit Wärmeschild montiert, der mit flüssigem Helium bis in einen Bereich von etwa 5 K betrieben werden kann. Durch den fokussierten UV-Laser können auf der Probenoberfläche Kohlenstoff-Abscheidungen entstehen, die von organischen Verunreinigungen stammen. Um dies zu vermeiden, werden die Proben vor dem Abpumpen des Kryostats einer UV-Ozon-Reinigung unterzogen (siehe z.B. Vig [1993]).

Auch wenn kleine Schwankungen für die zeitliche Auflösung keine Rolle spielen, so ist die Stabilität der experimentellen Bedingungen von großer Bedeutung. Bei der sequentiellen Messung wird für jeden Datenpunkt, der einer bestimmten Verzögerungseinstellung entspricht, die Intensität über einen gewissen Zeitraum integriert. Die Aufnahmedauer eines einzelnen Transienten liegt in der Größenordnung einer halben Stunde, polarisationsaufgelöste Untersuchungen setzen sich aus einer Reihe von Messungen mit wechselnder Polarisationskonfiguration zusammen. Ändern sich während eines Messzykluses Bedingungen wie Anregungswellenlänge- und Leistung, Probentemperatur oder Strahllage und Überlapp auf der Probe, so beeinflusst dies die Transienten. Diese Artefakte sind von den zu untersuchenden Relaxationprozessen nicht zu unterscheiden. Daher wird das lineare Reflektanz-Signal I_{R_0} überwacht und als Maß für die Stabilität der experimentellen Bedingungen während der Messung verwendet. Zudem wird die Laser-Intensität nach der Frequenzverdoppelung über eine zusätzliche Diode

und die Ausgangs-Wellenlänge des Ti:Saphir-Lasers über ein Laser-Wellenlängen-Messgerät (mit einer Genauigkeit von 0,1 nm) erfasst. Aufgrund der spektral scharfen Übergänge ist aber eine exaktere Bestimmung der Laserwellenlänge notwendig. Parallel zur $\Delta R/R$ -Messung wird ein geringer Teil des Lichts ausgekoppelt und einem hochauflösenden Spektrometer mit angeschlossener CCD-Kamera zugeführt. Neben der energetischen Lage lässt sich so auch die spektrale Breite bestimmen.

4.3 Polarisationsoptik

Mit der oben beschriebenen Technik lässt sich das zeitliche Verhalten einer aufgeprägten Änderung der Besetzung der Zustände untersuchen, die durch die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt ist. Über das in Unterabschnitt 2.3.1 eingeführte Prinzip der optischen Orientierung lässt sich ein experimenteller Zugang zur spinaufgelösten Dynamik erlangen. Dazu wird die in Abbildung 4.2 schematisch dargestellte Anordnung zur Kontrolle der optischen Polarisation eingesetzt. Die einlaufenden Strahlen sind zunächst in identischer Ausrichtung linear polarisiert. Um elliptische Polarisation zu unterdrücken, sind einerseits alle Spiegel im Strahlengang so justiert, dass die Polarisation immer in der jeweili-

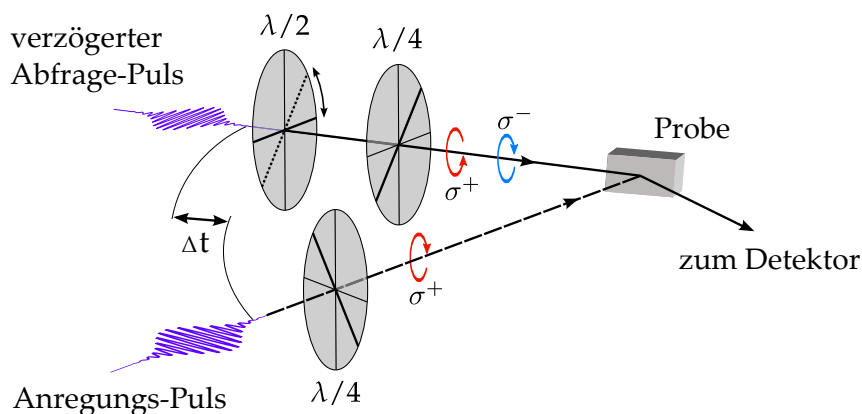


Abbildung 4.2: Polarisations-Optik zur Kontrolle der optischen Orientierung. Durch Rotation des $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchens lässt sich die Konfiguration der zirkularen Polarisation von Anregungs- und Abfrage-Strahl zwischen σ^+/σ^+ und σ^+/σ^- wechseln.

gen Reflektionsebene liegt. Andererseits durchlaufen beide Strahlen einen Polarisator (siehe Abbildung 4.1), dessen optische Achse auf die gemeinsame Einfallsebene der Spiegel ausgerichtet ist. Zur Erzeugung zirkular polarisierten Lichts werden $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen verwendet, deren optische Achsen auf gleiche Weise um 45° zur Polarisationssebene der einfallenden Strahlen ausgerichtet sind. Um die relative Ausrichtung der zirkularen Polarisation der beiden Strahlen auszuwählen, wird im einlaufenden Abfrage-Strahl die Polarisationssebene mit einem $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen um 0 oder 90° gedreht, um mit dem folgenden $\lambda/4$ -Plättchen rechts- (σ^+) bzw. links- (σ^-) zirkular polarisiertes Licht zu erzeugen. Es erfolgen sequentielle Aufnahme von $\Delta R/R$ -Transienten mit den Anregungs/Abfrage-Konfigurationen σ^+/σ^+ und σ^+/σ^- (abgekürzt durch $++$ bzw. $+-$). So lässt sich die zeitliche Entwicklung der Besetzung von Spin-up- und Spin-down-Zuständen und damit der Spinpolarisation über den Grad der zirkularen Polarisation

$$P_\sigma = \frac{\Delta R/R_{++} - \Delta R/R_{+-}}{\Delta R/R_{++} + \Delta R/R_{+-}} \quad (4.5)$$

erfassen (vergleiche Abschnitt 2.3).

4.4 Lasereigenschaften

Die Beschaffenheit der verwendeten optischen Pulse legt die experimentellen Grenzen der Methode fest. Einerseits ist es wünschenswert, durch kurze Pulse eine hohe zeitliche Auflösung zu erreichen, die im Allgemeinen durch die Faltung von Anregungs- und Abfrage-Puls begrenzt wird. Auf der anderen Seite soll durch eine schmale spektrale Verteilung sichergestellt werden, dass immer nur ein einzelner optischer Übergang am Experiment beteiligt ist. Für elektromagnetische Felder können die Bandbreite in der Zeit- (Δt) und Frequenzdomäne ($\Delta \nu$) nicht unabhängig voneinander gewählt werden. Das *Zeit-Bandbreite-Produkt* kann nicht beliebig klein sein. Eine untere Grenze wird durch die Fouriertransformation, die die beiden Domänen verbindet, festgelegt und hängt von der Form der Pulse ab. Für den Fall von Feldern mit Gaußverteilung folgt der Wert $2 \ln(2)/\pi$. Für einen realen gepulsten Laser gilt also

$$\Delta \nu \Delta t \geq 2 \ln(2)/\pi \quad (\approx 0,441) . \quad (4.6)$$

Unter idealen Bedingungen lässt sich mit modengekoppelten Lasern diese Grenze annähernd erreichen. Die Pulslänge wird dann als bandbreitenlimitiert bezeichnet. Abhängig vom Lasertyp und der Justage können auch andere Pulsformen, wie z.B. eine quadratische Sekans Hyperbolicus-Verteilung, auftreten, die andere Zahlenwerte für das Zeit-Bandbreite-Produkt aufweisen (siehe z.B. Weiner [2009], Träger [2007, Kap. 12]).

Δt (ps)	ΔE (meV)
2	0,9
1,5	1,2
0,25	7,3
0,1	18,2

Tabelle 4.1: Kombinationen aus Pulslänge und spektraler Breite, bedingt durch das Zeit-Bandbreite-Produkt für Gaußverteilungen.

In Tabelle 4.1 sind einige typische Werte-Kombinationen des Zeit-Bandbreite-Produkts für eine Gaußverteilung dargestellt. Wie man sieht, eignen sich Pulse eines Ti:Saphir-Lasers mit Pulslängen im Bereich weniger hundert Femtosekunden nicht für die resonante Spektroskopie der freien Exzitonen in Galliumnitrid. Die spektrale Breite kann in den Bereich der Valenzbandaufspaltung zwischen A- und B-Exziton von etwa 5 meV kommen (vergleiche die Reflektanz-Spektren in Unterabschnitt 3.2.2) und diese auch übertreffen. Eine selektive Betrachtung der Exzitonen würde verhindert. Einerseits käme es zur Überlagerung verschiedener Übergänge mit potentiell unterschiedlichem zeitlichen Verhalten in den Transienten. Andererseits würde eine gleichzeitige Anregung von A- und B-Zuständen entsprechend den in Abschnitt 2.3 beschriebenen optischen Auswahlregeln Spin-Konfigurationen mit entgegengesetztem Vorzeichen erzeugen und somit einer hohen Spinpolarisation im Wege stehen.

Die Eigenschaften des verwendeten Lasers in der Pikosekunden-Konfiguration sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Aufgetragen sind die Autokorrelationsfunktion der Fundamentalwellenlänge des Lasers und das zugehörige Monochromator-Spektrum des frequenzverdoppelten Strahls. In beiden Fällen lassen sich die Pulse gut mit Gaußverteilungen anpassen. Die Messung der Laserpulsdauer erfolgt mit

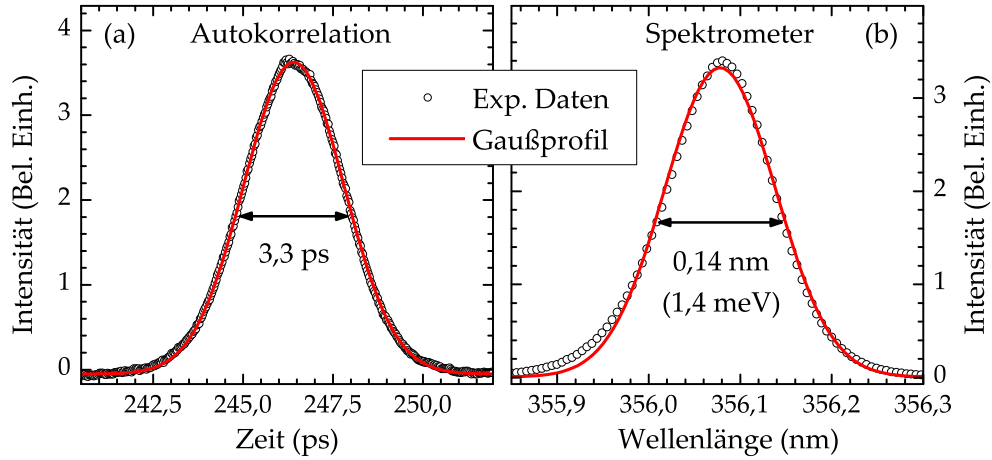


Abbildung 4.3: Eigenschaften der verwendeten Laserpulse. Gezeigt sind die (a) Autokorrelationsfunktion der Fundamentalwellenlänge und (b) ein zugehöriges Spektrum nach der Frequenzverdoppelung. Die Pulse sind als annähernd bandbreitenlimitiert zu betrachten.

Hilfe eines Intensitäts-Autokorrelators, dem eine Interferometer-Konfiguration wie z.B. die des in Abbildung 4.4 dargestellten Michelson-Interferometers zugrunde liegt. Der einlaufende Laserpuls wird mit einem Strahlteiler aufgeteilt. In einem der beiden Interferometerarme wird durch Variation der optischen Weglänge das Signal gegenüber dem anderen verzögert. Anschließend werden beide Pulse auf dieselbe Stelle in einem BBO-Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen fokussiert. Das resultierende Signal hängt von der Intensität ab und ist daher umso größer, je stärker sich die beiden Pulse im Kristall zeitlich überlappen. In Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung τ entspricht das Signal der Autokorrelationsfunktion

$$S_{\text{Autok.}}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t + \tau) dt, \quad (4.7)$$

die eine Faltung des ursprünglichen Laserpulses $I(t)$ mit sich selbst darstellt. Für Gaußpulse bleibt bei der Faltung die Form der Verteilung erhalten, die neue Halbwertsbreite bestimmt sich aus der Wurzel der Summe der Quadrate der Breiten der Einzelpulse zu $\Delta t_{\text{AK}} = \sqrt{2} \Delta t_{\text{Puls}}$ [Träger 2007, Abschn. 12.3]. Die Halbwertsbreite der gemessenen Autokorrelationsfunktion von 3,3 ps bedeutet im Falle einer Gaußverteilung also eine tatsächliche zeitliche Pulslänge für die Fundamentalwel-

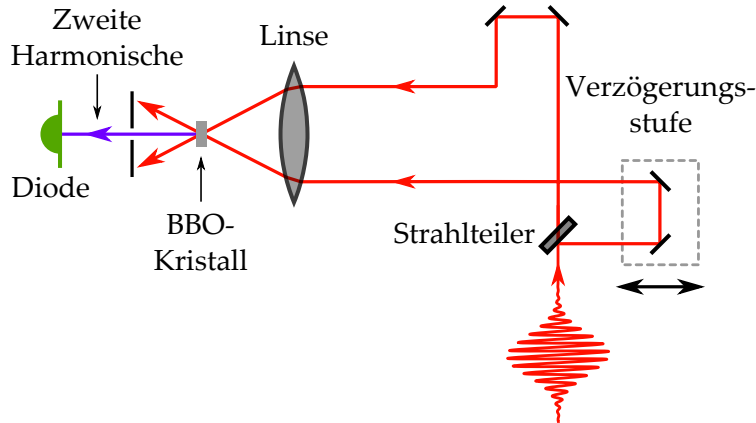


Abbildung 4.4: Intensitäts-Autokorrelation mit Michelson-Interferometer-Geometrie. Ein einlaufender Laserpuls wird aufgeteilt, einer der beiden Pulse wird zeitlich verzögert, anschließend wird aus der Kombination der Teilpulse die zweite Harmonische gebildet. Über die Variation des Laufzeitunterschiedes lässt sich eine zeitaufgelöste Faltung des Pulses mit sich selbst aufnehmen, aus der die Pulsdauer abgeleitet werden kann.

lenlänge von 2,3 ps.

Betrachten wir nun die Bildung der zweiten Harmonischen der Fundamentalwellenlänge. Durch die quadratische Feldstärken-Abhängigkeit bei der Frequenzverdoppelung (vergleiche Fußnote 10 auf Seite 41) bleibt die Gaußform der Feldverteilung erhalten. Deren Halbwertsbreite ist jedoch um den Faktor $1/\sqrt{2}$ kürzer als die des ursprünglichen Pulses. Die aus der Autokorrelation abgeleitete Pulslänge der zweiten Harmonischen für das Anregungs-Abfrage-Experiment liegt also letztlich bei rund 1,6 ps.

Aus dem aufgenommenen optischen Spektrum der frequenzverdoppelten Pulse in Abbildung 4.3(b) erhält man aus der Halbwertsbreite $\Delta\lambda = 0,14 \text{ nm}$ und der Zentralwellenlänge λ_0 über

$$\Delta t = \frac{2 \ln(2)}{\pi} \frac{1}{|\Delta\nu|} = \frac{2 \ln(2)}{\pi} \frac{\lambda_0^2}{c} \frac{1}{|\Delta\lambda|} \quad (4.8)$$

für die Pulslänge den Wert 1,4 ps. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der Autokorrelation. Die Pulse sind also als annähernd bandbreitenlimitiert anzusehen. Die tatsächliche *experimentelle zeitliche Auflösung* ist, analog zur

Autokorrelation, durch die Faltung der beiden (identischen) Pulse von Anregung und Abfrage gegeben, was eine Verbreiterung gegenüber den Einzelpulsen um den Faktor $\sqrt{2}$ auf rund 2,3 ps bedeutet.

Um zu prüfen, ob die durch die verwendete Laserkonfiguration bedingte spektrale Auflösung hinreichend ist, ist in Abbildung 4.5 ein typisches lineares Reflektanz-Spektrum (wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, mit Weißlichtlampe und Monochromator gemessen) der freien Exzitonen in einer GaN-Schicht, am Beispiel eines MOVPE-GaN/Saphir-Templates bei tiefen Temperaturen dargestellt. Das Spektrum wurde mit einer 1,4 meV breiten Gaußverteilung, wie sie der Laser aufweist, rechnerisch gefaltet. Dabei bleiben die scharfen Reflektanz-Charakteristika erhalten, das gilt auch noch für die deutlich schmalere Übergänge der freistehenden Schichten (hier nicht dargestellt). Dem gegenüber steht die spektrale Abhängigkeit der Reflektanz des gepulsten Lasers. Aufgetragen ist die Intensität des einfach reflektierten Abfrage-Pulses bei blockiertem Anregungs-Strahl. Dazu wurde der Laser manuell durchgestimmt. Parallel wurde zu jedem Punkt die Wellenlänge per Spektrometer bestimmt. Die Reflektanz des gepulsten Lasers stimmt

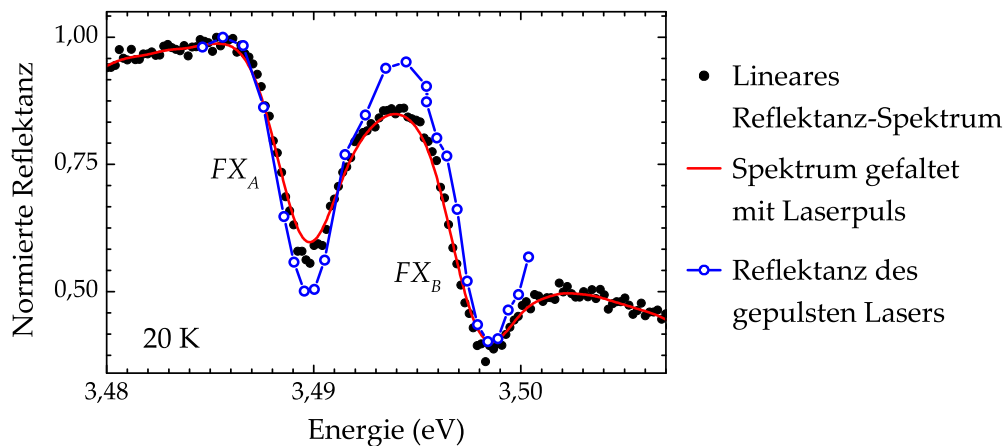


Abbildung 4.5: Dargestellt ist das lineare Reflektanzspektrum eines MOVPE-GaN/Saphir-Templates. Bei tiefer Temperatur zusammen mit der rechnerischen Faltung dieses Spektrums mit einem Laserpuls von 1,4 meV Breite. Dem gegenüber steht die Intensität des reflektierten gepulsten Lasers ohne eine Anregung der Probe. Die spektrale Verteilung des Lasers ist schmal genug, um die freien Exzitonen selektiv anzuregen.

sehr gut mit dem hochaufgelösten Monochromator-Spektrum überein. Der Kompromiss zwischen Zeit- und Energie-Auflösung ist also passend gewählt, um den zu untersuchenden optischen Eigenschaften Rechnung zu tragen, die freien Exzitonen also *selektiv* und *resonant* anregen zu können.

4.5 Angeregte Ladungsträgerdichte

Welche Ladungsträgerdichte lässt sich mit einem einzelnen Anregungspuls des Lasersystems erzeugen? Der leicht elliptische Fokus auf der Probe weist Hauptachsen von etwa 50 und 55 μm auf, die mit dem Messerkanten-Verfahren (engl. knife-edge technique, hier nicht gezeigt) bestimmt wurden. Für die Fluenz der optischen Anregung, also der Energie pro Puls, bezogen auf die Fokusfläche A_{spot} , gilt

$$F = \frac{E_{\text{puls}}}{A_{\text{spot}}} = \frac{P_{\text{cw}} \nu_{\text{rep}}^{-1}}{A_{\text{spot}}} \approx 1,42 \pm 0,24 \mu\text{J}/\text{cm}^2. \quad (4.9)$$

Dabei steht $P_{\text{cw}} \approx 9,3 \text{ mW}$ für das Dauerstrichäquivalent der Laserleistung. Diese wurde im nichtmodulierten Strahl mit einem (langsamen) Laserleistungsmessgerät direkt vor der Linse gemessen, die den Strahl auf die Probe fokussiert. Die Wiederholrate ν_{rep} des Lasers beträgt 76 MHz. Die maximale angeregte Ladungsträgerdichte durch die Absorption des Pulses, unter Berücksichtigung der Reflek-

R	α (10^5 cm^{-1})	Veröffentlichung	T (K)
0,3	/	[Kornitzer et al. 1999]	1,8
0,2	/	[Torii et al. 1999]	1,8
0,18	3,75	[Stepniewski et al. 1997]	1,8
/	1,25	[Muth et al. 1997]	77
/	1	[Fischer et al. 1997]	10

Tabelle 4.2: Werte für die Reflektanz und Absorption aus der Literatur im Bereich des freien A-Exzitons in WZ-GaN bei tiefen Temperaturen.

tion an der Oberfläche, berechnet sich zu

$$n_{\max} = \frac{1}{hc} (1 - R) \alpha \lambda F \quad (4.10)$$

(siehe z.B. Nemec et al. [2005]). Für das freie A-Exziton in GaN bei tiefer Temperatur lässt sich der Literatur eine gewisse Spanne von Werten für R und α entnehmen. Tabelle 4.2 zeigt eine Zusammenstellung. Man erhält damit, die Unsicherheit der Fluenz berücksichtigt, für die Ladungsträgerdichte Werte im Bereich von

$$n_{\max} = (1,5 - 8,7) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} . \quad (4.11)$$

Es ist also davon ausgehen, dass die angeregten Ladungsträgerdichten bei den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten nicht oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs von etwa 10^{18} cm^{-3} (siehe Unterabschnitt 2.3.3) liegen. Zudem ist zu erwarten, dass in den Proben durch die verschiedenen optischen Eigenschaften bei gleicher Fluenz deutlich unterschiedliche Ladungsträgerdichten angeregt werden können. Für die frei-stehenden GaN-Schichten mit den sehr schmalen optischen Übergangslinien ist davon auszugehen, dass bei resonanter Anregung die Absorption größer und die Reflektanz geringer als bei den MBE-Schichten ist.¹² Das gilt besonders für MS3 mit den nur schwach ausgeprägten FX -Resonanzen. Für die Proben MS1-MS3 dürften daher Dichten im unteren Bereich der angegebenen Spanne erreicht werden, für FS1 und FS2 sollten diese eher im oberen Bereich liegen.

¹² Die Verbreiterung einer lorentzförmigen Absorptionslinie bedeutet unter der Annahme, dass die Fläche unter der Kurve konstant bleibt, eine verminderte Absorption in der Nähe des Maximums der Resonanz. Damit einher geht auch eine weniger stark ausgeprägte FX -Resonanz im Reflektanzspektrum.

Kapitel 5

Spinrelaxation in GaN

In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels werden zunächst die Interpretation der Transienten der differentiellen Reflektanz-Spektroskopie in Bezug auf das kohärente Kopplungs-Artefakt und die grundlegende Transientenform in Abhängigkeit der spektralen Position besprochen. In den Abschnitten 5.3 und 5.4 werden dann die zentralen Ergebnisse zur Spinrelaxation in GaN diskutiert und in den Literaturkontext eingeordnet.

5.1 Datenaufbereitung und -auswertung

Abbildung 5.1 zeigt eine typische zeit- und spinaufgelöste differentielle Reflektanz-Messung im Bereich des freien A-Exzitons bei einer Temperatur von 20 K am Beispiel der Probe MS1. Dargestellt sind die Transienten im zeitlichen Anfangsbereich der Messung. Als zeitlicher Nullpunkt wurde (willkürlich) der Zeitpunkt mit dem maximalen $\Delta R/R(t)$ gewählt. Im Bereich um die Null-Lage der Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfragepuls herum tritt eine starke Überhöhung auf. Dieses Charakteristikum dominiert in den ersten Pikosekunden die Transienten beider Polarisationskonfigurationen. In einem Anregungs-Abfrage-Experiment wird das Signal sowohl von kohärenten als auch inkohärenten Vorgängen in der untersuchten Probe bestimmt. Für zeitlich wohl separierte Pulse – also Verzögerungszeiten die deutlich größer sind als die Dephasierungszeit¹³ – gibt das Signal die inkohärente Materialantwortfunktion wieder. Diese ist, wie zuvor beschrieben, durch die Besetzung der beteiligten Zustände und Viel-

¹³ In GaN liegt die Exziton-Dephasierungszeit bei starker Anregung unterhalb einer Pikosekunde [Brimont et al. 2008b].

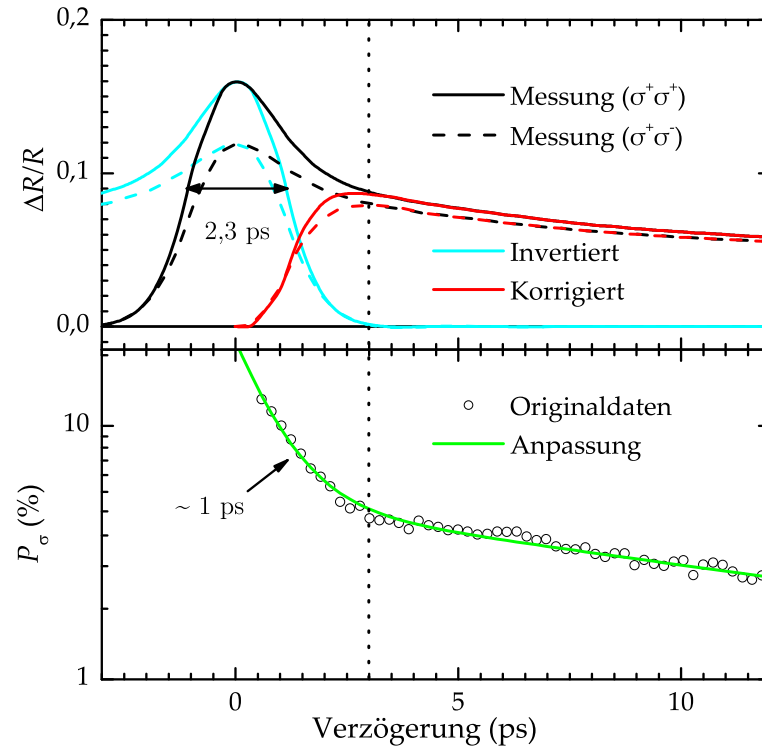


Abbildung 5.1: Zeit- und spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Messung an der MBE-Schicht MS1 im Bereich geringer Verzögerung. Oben sind in rot die Transienten nach rechnerischer Korrektur des kohärenten Kopplungs-Artefakts dargestellt. Die aus den (unkorrigierten) Transienten berechnete zirkuläre Polarisation (unten) kann mit einem zweifach exponentiellen Zerfall angepasst werden. Nach Abklingen des kohärenten Artefakts (markiert durch die vertikale gestrichelte Linie) gleichen sich die korrigierten Transienten dem Original-Verlauf an. Die schnelle Zeitkomponente, die um mindestens eine Größenordnung kürzer als die des restlichen Zerfalls ist, fällt dann weg.

Teilchen-Effekte gegeben. Für kurze Zeiten hingegen kann ein Artefakt auftreten, das durch die kohärente Kopplung zwischen den beteiligten optischen Pulsen verursacht wird (siehe z.B. Shah [1999, Abschn. 1.4.2]). Dieses sog. *kohärente Kopplungs-Artefakt* tritt bei einem zeitlichem Überlapp der beiden Pulse im Material auf. Bei den hier beschriebenen Experimenten geschieht dies, wie in Abschnitt 4.4 besprochen, auf der Zeitskala weniger Pikosekunden. Durch die Inter-

ferenz bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anregungs- und Abfrage-Puls wird im Material eine räumliche Modulation der dielektrischen Polarisationen verursacht. Diese tritt (ähnlich wie bei den zuvor in Abschnitt 4.1 beschriebenen Vier-Wellen-Mischungs-Experimenten) als Beugungsgitter in Erscheinung. Es existiert so lange, wie die beiden Pulse in der Probe in Phase sind. Durch Selbstbeugung des Anregungspulses an diesem Gitter erfolgt ein Intensitätstransfer vom Anregungs- in den Abfragestrahl. Dieser entspricht einem zusätzlichen Beitrag zum Abfragesignal in der Nähe verschwindender Verzögerung, die nicht durch die Antwort des Systems auf den Anregungspuls verursacht wird. Eine vollständigere Beschreibung bezieht das nicht-lineare Verhalten der Polarisation mit ein, was hier jedoch nicht diskutiert werden soll (für Details siehe Heinz et al. [1984], Vardeny und Tauc [1981], von Jena und Lessing [1979], Shapiro [1984, Kap. 3]). Der Signalbeitrag des Artefakts ist symmetrisch um die Null-Lage der Verzögerung verteilt¹⁴ und lässt sich daher über die Berechnung des asymmetrischen Signalanteils

$$I_{\text{asym}}(t) = \frac{1}{2} [I(t) - I(-t)] \quad (5.1)$$

eliminieren. Das geschieht, indem die Transienten um die Null-Lage zeitlich invertiert und jeweils von den ursprünglichen Transienten abgezogen werden (siehe Engh et al. [1985], Flissikowski et al. [2006]). In Abbildung 5.1 ist dieses Vorgehen veranschaulicht. Die zeitliche Breite des symmetrischen Signalanteils beträgt, bedingt durch die Länge der Faltung der beteiligten Pulse, bei der gezeigten Messung etwa 2,3 ps. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Pulsfaltung überein, die die experimentelle Auflösung festlegt (siehe Abschnitt 4.4). Nach etwa 3 Pikosekunden haben sich die korrigierten Transienten dem ursprünglichen Verlauf angeglichen. Das kohärente Artefakt ist abgeklungen.

Die gezeigten Transienten entsprechen der Erwartung, dass sich die aufgrund der zirkular polarisierten Anregung aufgeprägte Spinpolarisation der Ladungsträgerbesetzung in einem Unterschied zwischen $\Delta R/R_{++}$ und $\Delta R/R_{+-}$ niederschlägt. Im unteren Teil der Abbildung 5.1 ist der aus den unkorrigierten Transienten nach Gleichung 4.5 berechnete Grad der zirkularen Polarisation P_σ aufgetra-

¹⁴ Dies gilt, wenn die Pulslänge, wie in den hier besprochenen Experimenten, deutlich größer als die Dephasierungszeit ist. Das kohärente Artefakt wird dann durch die beteiligten optischen Pulse bestimmt.

gen. In Photolumineszenz-Experimenten ist (unter der Annahme schwacher Anregung) die Intensität proportional zur Ladungsträgerdichte. Entsprechend Unterabschnitt 2.3.1 und 2.3.2 lässt sich dann aus P_σ direkt die Zerfallszeit T_s der Spinpolarisation P_s extrahieren. Hier wird zunächst davon ausgegangen, dass diese Auswertung auch auf die hier gezeigten Reflektanz-Experimente anwendbar ist. Das erhaltene $P_\sigma(t)$ lässt sich mit einem doppelt exponentiellen Zerfall anpassen. Die kurze Zeitkonstante von etwa 1 ps, die den Anfangsverlauf bestimmt, entfällt durch die Korrektur. Sie wird daher nicht mit dem Zerfall der Spinpolarisation identifiziert, sondern dem kohärenten Artefakt zugeschrieben. Übrig bleibt der anschließende Verlauf ab etwa 3 ps, der einfach-exponentiell angepasst werden kann. Die Zeitkonstante, angenommen als Spinlebensdauer, liegt im Bereich von 20–30 ps, der Anfangswert von P_σ (bei 3 ps) beträgt rund 5 %. Die zeitliche Auflösung des Experiments reicht also offensichtlich aus, um die Spinrelaxation zu beobachten. Die gemessenen Relaxationszeiten werden in Abschnitt 5.3 im Detail diskutiert. Die Analyse lässt sich dann auf den zeitlichen Bereich beschränken, in dem das kohärente Artefakt vollständig abgeklungen ist. Auf eine Korrektur der Transienten wird daher im Folgenden verzichtet.

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

Die oben diskutierte Messung entspricht dem intuitiven Bild, dass durch eine Absättigung der Absorption der Anteil des reflektierten Lichts erhöht wird. Dies hat ein positives $\Delta R/R$ zur Folge, das durch die anschließende Ladungsträger-Relaxation einen abfallenden Transienten beschreibt. Die oben beschriebene „konventionelle“ Auswertung ist jedoch nicht immer anwendbar. Im Folgenden wird gezeigt, dass Situationen auftreten können, die genauerer Betrachtung bedürfen.

Wie in Unterabschnitt 3.2.2 besprochen, ist aufgrund der Bandstruktur eine sorgfältige Abstimmung der Laserwellenlänge auf die Exziton-Resonanzen wichtig. Das gilt insbesondere für die frei-stehenden GaN-Schichten FS1 und FS2, deren FX-Linienbreiten (bei $T = 20$ K) etwa der Halbwertsbreite des Lasers von 1,4 meV entsprechen. Die Laserwellenlänge wurde für die gezeigte Messung zunächst so gewählt, dass bei Nullverzögerung die $\Delta R/R$ -Intensität maximal ist. Da an dieser Stelle jedoch das kohärente Artefakt dominiert, ist dies kein geeignetes Kriterium

für die Wahl der Wellenlänge. Die spektrale Abhängigkeit soll nun näher betrachtet werden.

5.2.1 Spektrale Abhängigkeit

Abbildung 5.2 zeigt für die Probe MS2 spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Messungen für verschiedenen Laserwellenlängen, die der entsprechenden energetischen Lage im linearen Reflektanzspektrum des freien A-Exzitons zugeordnet sind. Die Messungen erfolgten unter gleichen Bedingungen, die Intensitäten sind direkt vergleichbar. Wie man sieht, ist nicht nur die Anfangsintensität, sondern auch die Transientenform und damit verbunden auch das $\Delta R/R$ -Vorzeichen (nach Abklingen des kohärenten Artefakts) stark von der energetischen Lage relativ zur FX -Resonanz abhängig. Das zuvor in Abbildung 5.1 gezeigte Beispiel ist mit der Situation vergleichbar, die Abbildung 5.2(e) darstellt. Hier ist sowohl die Intensität des Transienten nach Abklingen des kohärenten Artefakts als auch die Intensität des Artefakts selber in beiden Polarisationskonfigurationen groß. Die spektrale Lage entspricht dem Bereich um das Minimum von $R(E)$. Schon eine Variation der Energie um weniger als die Laserbreite verursacht eine deutliche Signalabnahme auf weniger als die Hälfte. Auf der niederenergetischen Flanke des Exziton-Reflektanzspektrums mit deutlich reduzierter $\Delta R/R$ -Intensität wechselt, wie Abbildung 5.2(c) zeigt, sogar das Vorzeichen (im Verlauf nach Abklingen des kohärenten Artefakts). Gegenüber dem Gleichgewichtszustand ist die Reflektanz reduziert. Hier nimmt also die Absorption durch Anwesenheit der angeregten Besetzung zu.

Des weiteren ist in Abbildung 5.2(a) der Anfangswert des Grads der zirkularen Polarisation in Abhängigkeit der Laserenergie aufgetragen. Dieser wurde jeweils am Ende der gezeigten Transienten ermittelt, zu einem Zeitpunkt also, zu dem das kohärente Artefakt keine Rolle mehr spielt. Im Bereich um das Reflektanzminimum und die beginnende hochenergetische Flanke ist das (positive) $\Delta R/R$ auch nach dem Abklingen des kohärenten Artefakts groß und das Signal-Rausch-Verhältnis am besten. Dort ist die Polarisation jedoch gering und verschwindet sogar oberhalb der in Abbildung 5.2(e) gezeigten energetischen Position vollständig. Wie zuvor in Abschnitt 5.1 gezeigt, kann das kohärente Artefakt eine zusätzliche, sehr kurze Zeitkonstante im Zerfall der Polarisation in der Größenordnung der

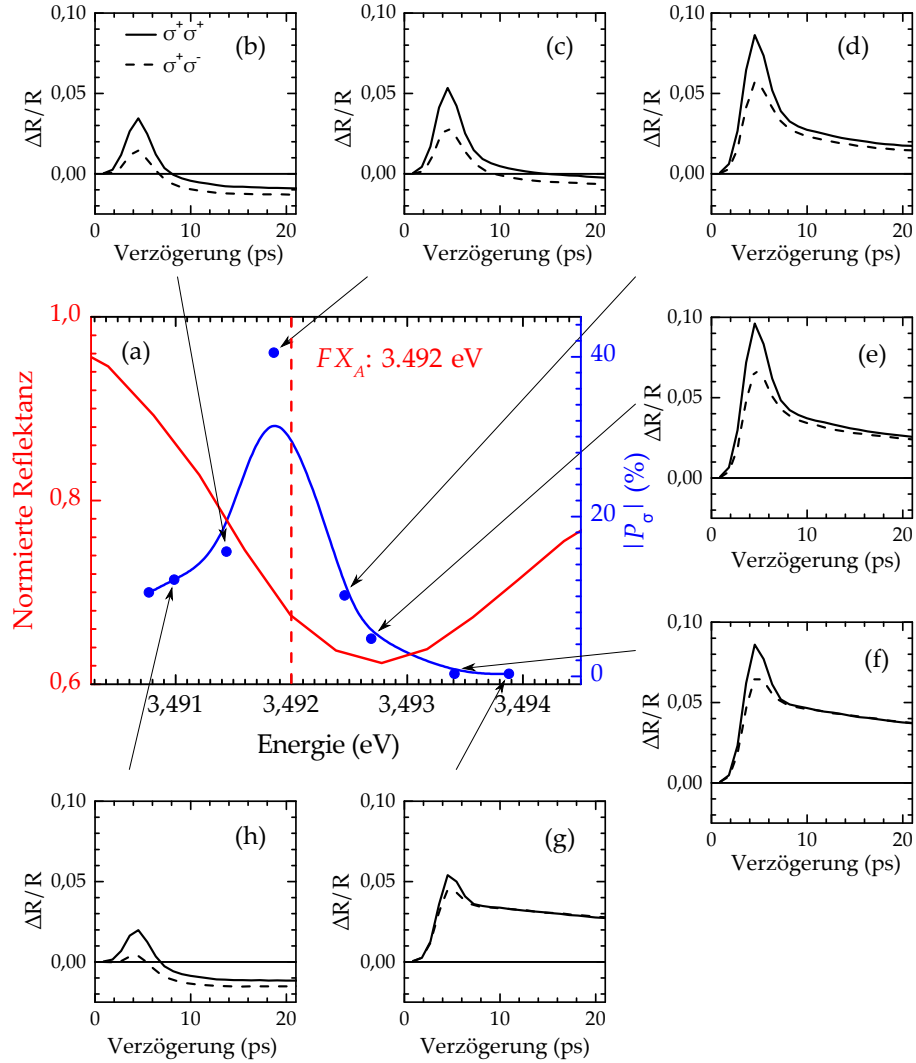


Abbildung 5.2: Spektrale Abhängigkeit der Transientenform in den ersten ps nach Anregung für MS2 bei $T = 20$ K. Die Transienten (b–h) sind ihrer energetischen Lage im FX_A -Reflektanzspektrum (a) zugeordnet. Der zeitliche Nullpunkt wurde willkürlich einheitlich gewählt. Der aufgetragene Grad der zirkularen Polarisation wurde nach Abklingen des kohärenten Artefakts am Ende des gezeigten Ausschnittes der Transienten bestimmt, die eingezeichnete Linie dient der Orientierung.

Pulslänge hervorrufen. Tritt die Situation auf, dass nach Abklingen des kohärenten Artefakts keine Polarisation mehr zu beobachten ist, könnte diese Zeitkonstante als sehr kurze Spinlebensdauer interpretiert werden. Insbesondere bei Verwendung von kurzen Pulsen im Bereich einiger hundert Femtosekunden könnte dies zu dem Eindruck führen, der Spin würde mit sub-ps-Zerfallszeiten relaxieren.

Eine deutlich größere Anfangspolarisation ist hoch auf der niederenergetischen Flanke der linearen Reflektanz-Kurve zu beobachten. Dort ist das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter, die Transienten sind jedoch weniger durch das kohärente Artefakt dominiert. Es ist zu beachten, dass der Betrag der Polarisation aufgetragen ist, da mit dem Vorzeichen der $\Delta R/R$ -Transienten auch das Vorzeichen der daraus abgeleiteten zirkularen Polarisation wechselt. Das bedeutet aber nicht, dass sich damit auch tatsächlich die Spinpolarisation umkehrt. Ein solches Verhalten ist nicht mit den optischen Auswahlregeln in Einklang zu bringen, die durch die Bandstruktur bestimmt sind, und ist daher nicht als physikalisch sinnvoll anzusehen. Zu beachten ist zudem, dass die Definition des Grads der zirkularen Polarisation nicht mehr sinnvoll ist, wenn die Transienten der beiden Polarisationskonfigurationen im Falle eines Nulldurchgangs ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen. Diese kann dann beliebig groß werden. Dieses Verhalten lässt sich schon dann beobachten, wenn, wie in Abbildung 5.2(c) gezeigt, das Signal eines der Transienten klein wird: Die Messung in der Nähe des Nulldurchgangs zeigt eine nach oben ausreißende Polarisation, die durch die Nähe des $(\sigma^+\sigma^+)$ -Transienten zur Nulllage verursacht wird.

Abbildung 5.3 zeigt die spektrale Übersicht für Probe FS1. Die Abhängigkeit der Transientenform und der Polarisation von der Anregungsenergie stimmt mit der vorangehenden Diskussion überein. Die Laserhalbwertsbreite ist für FS1 bereits vergleichbar mit der Breite der Exzitonübergänge. Das Verhalten der Probe MS2 mit ihren deutlich breiteren Übergängen kann jedoch qualitativ reproduziert werden. Zudem bleiben, wie in Abschnitt 4.4 besprochen, bei der rechnerischen Faltung des Reflektanzspektrums mit dem Laserpuls die Exzitonresonanzen erhalten. Man kann daher davon ausgehen, dass die Lasereigenschaften die sinnvolle Abstimmung der Anregung auf die Übergänge auch für die FS-Proben erlauben. Abbildung 5.4 zeigt eine Detailansicht des Graphen in Abbildung 5.3(b). Im Umfeld der gezeigten energetischen Lage wechseln beide Transienten in den nega-

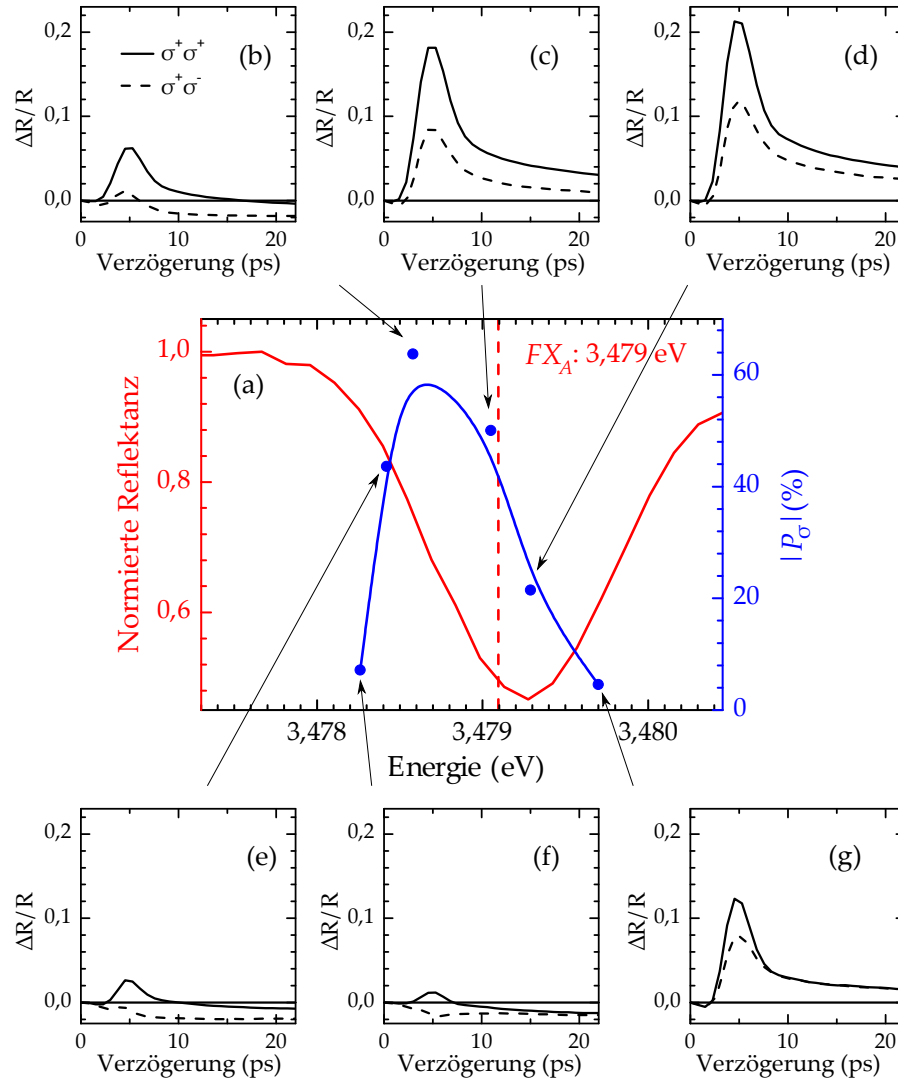


Abbildung 5.3: Spektrale Abhängigkeit der Transientenform und des Betrags der zirkularen Anfangspolarisation in den ersten ps nach Anregung für FS1 bei $T = 20 \text{ K}$. Die Transienten (b–g) sind ihrer energetischen Lage im FX_A -Reflektanzspektrum (a) zugeordnet.

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

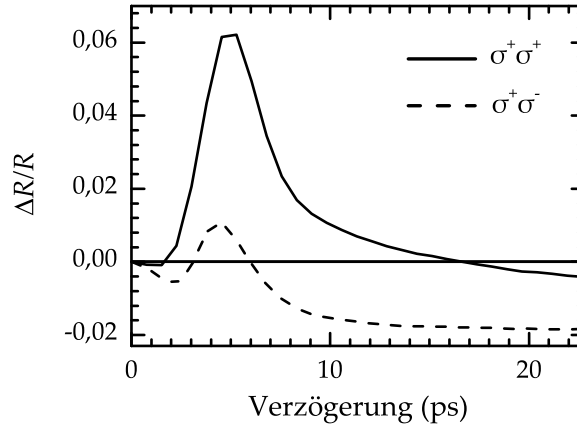


Abbildung 5.4: Niederenergetische $\Delta R/R$ -Messung an FS1 aus Abbildung 5.3(b). Nach Abklingen des kohärenten Artefakts ist $\Delta R/R_{+-}$ negativ, was einer Zunahme der Absorption durch die Präsenz der angeregten Ladungsträgerbesetzung bedeutet. $\Delta R/R_{++}$ bleibt zunächst positiv und wechselt erst nach 10 ps das Vorzeichen.

tiven Signalbereich. Der $\Delta R/R$ -Vorzeichenwechsel, wie er auch in MS2 auftritt, ist hier besonders deutlich zu sehen. In der $(\sigma^+\sigma^+)$ -Ausrichtung ist das Signal auch nach dem Abklingen des kohärenten Artefakts zunächst noch positiv und erfährt erst einige Pikosekunden später den Nulldurchgang. Das $(\sigma^+\sigma^-)$ -Signal zum Zeitpunkt des maximalen kohärenten Artefakts wird im Bereich der hier gezeigten spektralen Position klein, was durch eine Überlagerung des im negativen verlaufenden Transienten mit dem schwächer werdenden Artefakt verursacht wird. Bei noch niedriger Energie ist auch $\Delta R/R_{++}$ nach dem kohärenten Artefakt nur negativ. In dem dargestellten Ausschnitt wird nicht gezeigt, dass sich die beiden Transienten im späteren Verlauf nicht etwa einem negativen Grenzwert angleichen, sondern auf der Zeitskala einiger hundert Pikosekunden gegen Null streben (der weitere Transientenverlauf zusammen mit der Entwicklung der Spinpolarisation wird im anschließenden Abschnitt 5.3 im Detail betrachtet). Die Proben MS1 und FS2 werden hier nicht gezeigt, da deren Verhalten mit MS2 bzw. FS1 qualitativ übereinstimmt. Das gilt auch für die in Abbildung 5.5 gezeigte Übersicht für MS3. Aufgrund der schwach ausgeprägten Exzitonresonanzen lassen sich dort die Transienten jedoch nicht so deutlich wie zuvor einer abfallenden bzw. ansteigenden Flanke im Reflektanzspektrum zuordnen.

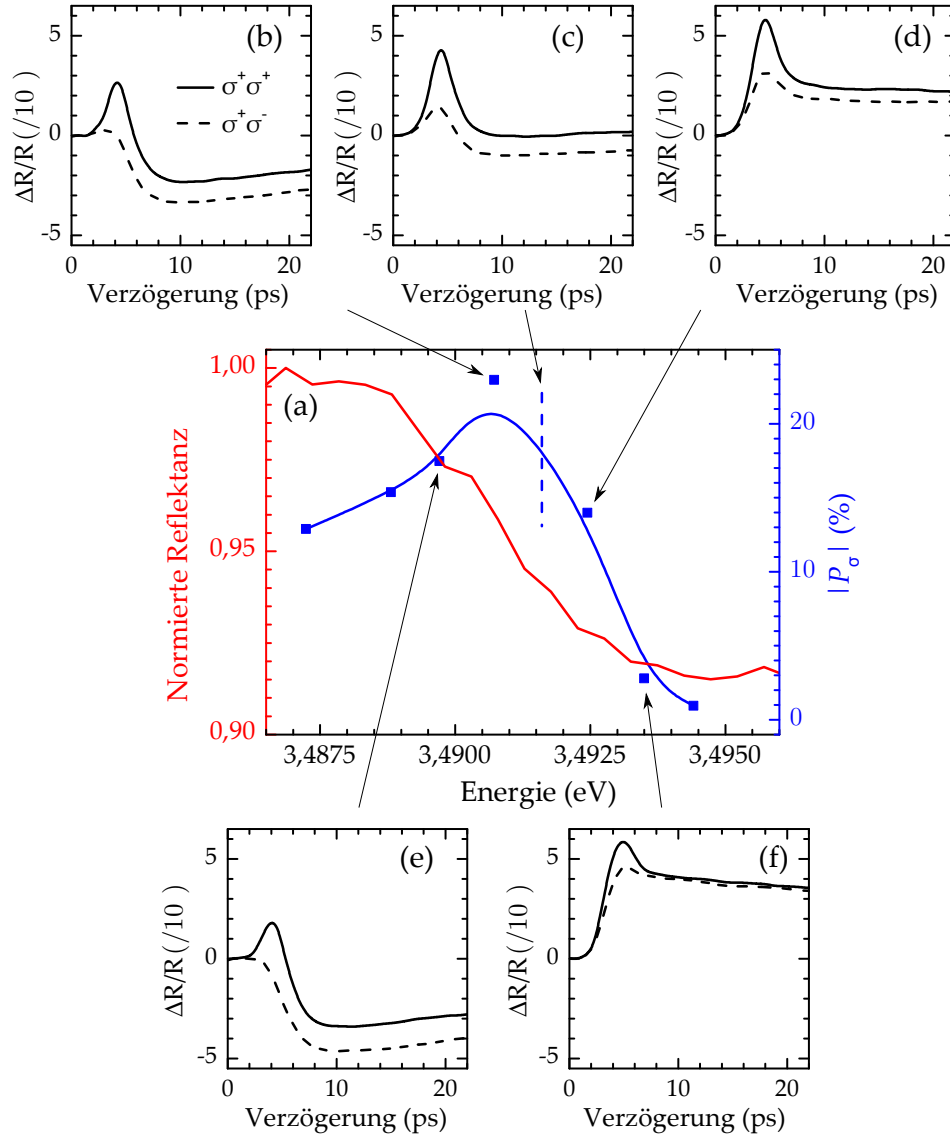


Abbildung 5.5: Spektrale Abhängigkeit der Transientenform und des Betrags der zirkularen Anfangspolarisation in den ersten ps nach Anregung für MS3 bei $T = 20$ K. Die Transienten (b–f) sind ihrer energetischen Lage im FX_A -Reflektanzspektrum (a) zugeordnet.

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

Ein Unterschied zwischen $\Delta R/R_{++}$ und $\Delta R/R_{+-}$ deutet zunächst einmal darauf hin, dass eine spinpolarisierte Ladungsträgerbesetzung existiert. $\Delta R/R$ muss jedoch nicht unbedingt proportional zur Ladungsträgerdichte sein. Das kommt insbesondere dadurch zum Ausdruck, dass die $\Delta R/R$ -Transienten, je nach Wahl der Anregungsenergie, keinen monotonen zeitlichen Verlauf zeigen und sogar Vorzeichenwechsel aufweisen können. Es stellt sich die Frage, ob die Verknüpfung von zirkularem Polarisationsgrad P_σ und Spinpolarisation P_s zulässig ist und ob über die Anpassung von P_σ die tatsächliche Spinlebensdauer ermittelt werden kann. In der Nähe eines Vorzeichenwechsels ist dies offensichtlich zweifelhaft. Um die Messungen besser zu verstehen und interpretieren zu können, wird im Folgenden das Verhalten der differentiellen Reflektanz anhand einer Modellbetrachtung diskutiert.

5.2.2 Modellierung der differentiellen Reflektanz

Das Kontinuumspektrum mit E_g ist aufgrund der Bandlückenrenormierung bei starker Anregung einer energetischen Rotverschiebung unterworfen. Das gilt jedoch nicht für die Exzitonen. In GaN und in Volumenhalbleitern im Allgemeinen sind deren absolute Übergangsenergien bei Änderung der Ladungsträgerdichte weitgehend konstant, so lange diese unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs bleibt [Hess et al. 1998, Choi et al. 2001, Binet et al. 1999, Manzke et al. 1998]. Grund ist, dass die angeregten Ladungsträger die Coulomb-Wechselwirkung abschirmen und somit die Exziton-Bindungsenergie reduzieren. In Volumenhalbleitern kompensiert dies für die Exzitonen die Rotverschiebung der Bandlücke bei nicht zu starker Anregung meist vollständig, was die absolute Übergangsenergie näherungsweise konstant bleiben lässt [Fehrenbach et al. 1982, Schäfer et al. 1988, Zimmermann und Kilimann 1978]. Durch die reduzierte Bindungsenergie wird zudem die Absorption abgeschwächt, da die Übergangswahrscheinlichkeit abnimmt (siehe z.B. Grahn [1999, Abschn. 10.2]). Wie die Position, so hängt auch die spektrale Breite der Exziton-Übergänge unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs nur sehr schwach von der Ladungsträgerdichte ab [Fehrenbach et al. 1982].

Die exzitonischen Reflektanzspektren im Gleichgewichtszustand $R(E)$ lassen sich, wie in Unterabschnitt 3.2.2 gezeigt wurde, gut mit dem (phänomenologischen) Ausdruck in Gleichung 3.2 beschreiben. Im Rahmen dieser Betrachtung

lässt sich die reduzierte Exziton-Resonanz über die Verminderung der Amplitude ausdrücken, indem der Parameter R_x durch $R_x^*(t) < R_x$ ersetzt wird. Wie in Abschnitt 4.5 diskutiert lagen die Anregungsdichten bei den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs. Alle anderen Parameter, insbesondere die Breite Γ_x und die spektrale Position E_x der Übergänge, werden daher als konstant angenommen. Für ein Reflektanz-Spektrum nach Gleichung 3.2 bei Anwesenheit einer angeregten Besetzung gilt dann

$$R^*(E, t) = R_0 + \sum_{x=[A,B]} R_x^*(t) \underbrace{\operatorname{Re} \left(\frac{E_x - E + i \Gamma_x / 2}{(E_x - E)^2 + (\Gamma_x / 2)^2} e^{i \Theta_x} \right)}_{\equiv m(E)} \quad (5.2)$$

Geht man davon aus, dass im hier besprochenen Fall aufgrund des spektral schmalen Lasers das freie A-Exziton selektiv angeregt wird (also R_B unverändert bleibt), so lässt sich Gleichung 5.2 als

$$R^*(E, t) = R_0 + [R_A^*(t) + R_B] m(E) \quad (5.3)$$

schreiben. Dabei umfasst $m(E)$ die Energieabhängigkeit in Gleichung 5.2, die (im betrachteten Fall) nicht von der optischen Anregung abhängt. Die Reflektanzänderung resultiert aus der Differenz der durch die angeregte Besetzung verformten Reflektanzkurve $R^*(E, t)$ gegenüber der Gleichgewichtssituation $R(E)$. Es gilt

$$\frac{\Delta R}{R}(E, t) = \frac{R^*(E, t) - R(E)}{R(E)} = \frac{1}{R(E)} m(E) [R_A^*(t) - R_A] . \quad (5.4)$$

Das Vorzeichen von $\Delta R/R$ in Abhängigkeit der Energie wird von $m(E)$ festgelegt.

Die Reflektanzänderung, ausgedrückt durch die Verminderung von R_A , wird durch die zeitabhängige Dichte der freien Exzitonen $n_X(t)$ bestimmt. Bei Hess et al. [1998, 1999] werden $\Delta R/R$ -Messungen an freien Exzitonen in GaN präsentiert, die einen exponentiellen Zerfall mit der Zeit und eine lineare Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte zeigen. Das dort beobachtete exponentielle Verhalten von $\Delta R/R$ gibt direkt die Rekombinationsdynamik wieder. Im Folgenden wird

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

daher die Annahme gemacht, dass mit

$$R_A^*(t) = R_A \left(1 - C \frac{n_X(t)}{n_X(t=0)} \right) \quad (5.5)$$

die Amplitude der Reflektanz linear von der Exzitondichte abhängt. Der Faktor C legt die Stärke der Änderung fest. Für Gleichung 5.4 folgt

$$\frac{\Delta R}{R}(E, t) = -\frac{R_A C}{N(0)} \frac{m(E)}{R(E)} n_X(t) \equiv m'(E) n_X(t) . \quad (5.6)$$

Für eine gegebene Energie E_0 , festgelegt durch den abfragenden Laser, ist $\Delta R/R$ proportional zu n_X , die zeitliche Entwicklung wird also direkt durch die Rekombinationsdynamik beschrieben. Die spektrale Abhängigkeit und insbesondere das Vorzeichen von $\Delta R/R$ hingegen ist in $m'(E)$ enthalten.

Zunächst werden Spektren für verschiedene n_X , was verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung entspricht, betrachtet. Verwendet man die Parameter der Anpassung von Probe MS2 in Unterabschnitt 3.2.2 (zusammengefasst in Tabelle 5.1) und variiert über n_X die FX_A -Amplitude R_A^* , so erhält man die in Abbildung 5.6(a) gezeigten Reflektanzspektren $R(E)$. Durch die Anregung geht die Amplitude des A-Exzitons zurück. Die zugehörigen $\Delta R/R$ -Spektren in Abbildung 5.6(b) folgen aus der Abweichung von der Gleichgewichtssituation mit $R_A^* = R_A$. Bei Hess et al. [1998] werden spektral aufgelöste $\Delta R/R$ -Messungen an GaN mit einem ähnlichen Verhalten der Reflektanzspektren gezeigt. Dort flachen jedoch durch die verwendete spektral breite Anregung sowohl die Resonanzen

	FX_A	FX_B
R_0	0,87	
$R_x (\cdot 10^{-4})$	6,3	7,4
E_x (eV)	3,492	3,500
Γ_x (meV)	3,2	3,8
Θ_x	0,72	0,27

Tabelle 5.1: Anpassungsparameter des Reflektanzspektrums für MS2 bei schwacher Anregung $R(E)$ bei $T = 20$ K.

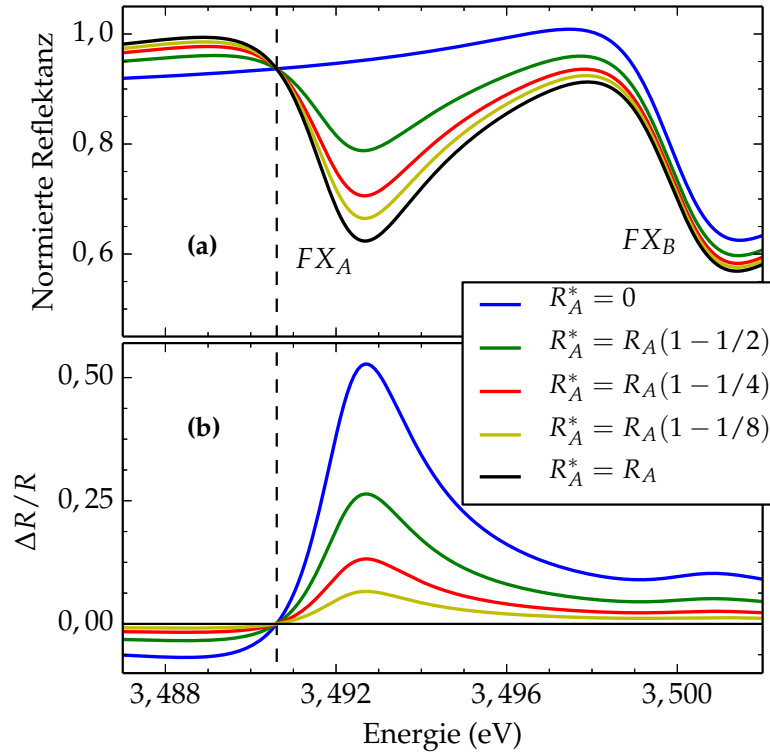


Abbildung 5.6: Berechnung von R (oben) und $\Delta R/R$ (unten) für unterschiedliche FX_A -Besetzungsdichten (entsprechend Gleichung 5.5). In schwarz ist der Gleichgewichtsfall entsprechend der Anpassung von MS2 (bei $T = 20$ K) aus Unterabschnitt 3.2.2 dargestellt. Die blaue Kurve zeigt den Fall vollständiger Sättigung (mit $R_A^* = 0$) oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs.

des A- als auch des B-Exzitons stark ab. Im Modell wird, obwohl R_B konstant bleibt, durch die Breite der FX_A -Resonanz auch die Reflektanz des B-Exzitons leicht geändert, was für diese Diskussion jedoch vernachlässigt werden kann.

Wird durch die Anregung der Metall-Isolator-Übergang überschritten, so verschwindet die Exziton-Resonanz vollständig, das Spektrum wird flach. Der Fall einer solchen Sättigung wurde in den Experimenten von Taylor et al. [1999] (mit ebenfalls nicht-selektiver Anregung) beobachtet. In Abbildung 5.6 ist diese Situation mit $R_A^* = 0$ in blau dargestellt. Die Sättigung der Reflektanzmodifikation bleibt bestehen, bis der Metall-Isolator-Übergang durch Rekombination wieder

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

unterschritten wird. Die Folge ist ein verzögert einsetzendes $\Delta R/R(t)$ mit einem langsameren anfänglichen Anstieg. In den in dieser Arbeit präsentierten Messungen lässt sich ein solches Verhalten (im Rahmen der zeitlichen Auflösung) erwartungsgemäß nicht beobachten.

Je nachdem an welcher Position der Reflektanzkurve die Laserenergie liegt, nimmt durch die reduzierte Amplitude der Exziton-Resonanz die Reflektanz zu oder ab. Hoch in der niederenergetischen, abfallenden Flanke des FX_A -Übergangs ist $\Delta R/R < 0$, bei höheren Energien ist $\Delta R/R > 0$. Um das Minimum von $R(E)$ herum nimmt $\Delta R/R$ den maximalen positiven Wert an. In den Flanken, insbesondere auf der niederenergetischen Seite, ist die Intensität deutlich geringer. Dieses Verhalten entspricht dem der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Messungen.

Unabhängig vom Wert von n_X schneiden sich im Modell alle Reflektanzspektren (mit einem gemeinsamen Parametersatz) bei einer festen Energie, im Folgenden als Kreuzungspunkt bezeichnet. Dieser Kreuzungspunkt trennt den Bereich mit $\Delta R/R > 0$ von dem mit $\Delta R/R < 0$ und entspricht dem in Unterabschnitt 5.2.1 experimentell beobachteten $\Delta R/R$ -Vorzeichenwechsel. Die energetische Lage in Experiment und Modell stimmt nicht exakt überein. Die Abweichung zu der im vorherigen Abschnitt gezeigten spektralen Übersicht von MS2 beträgt etwa 1 meV. Ursachen können Inhomogenitäten in der Probe und die Verwendung unabhängiger experimenteller Aufbauten für die $R(E)$ - bzw. $\Delta R/R(t)$ -Messungen sein. Für die Experimente wurden unterschiedliche Spektrometer verwendet. Trotz Kalibrierung ist es nicht auszuschließen, dass kleine Abweichungen zu einer (scheinbaren) energetischen Verschiebung der Spektren führen. Auch wurden unterschiedliche Kryostaten verwendet, was trotz nominell gleicher Einstellungen zu einem Unterschied der Probertemperaturen führen kann, der wiederum die Übergangsenergien verschiebt. GaN-Schichten weisen erfahrungsgemäß Inhomogenitäten auf. An verschiedenen Probenpositionen kann sich die absolute energetische Lage der Exzitonübergänge leicht unterscheiden. Zudem kann die Form der Reflektanzspektren räumlich variieren. In der Modellbetrachtung hängt die exakte Lage des Kreuzungspunkts vom Phasenfaktor Θ ab. Dieser Phasenfaktor beschreibt die Abweichung vom idealen Lorentzoszillator und ist stark an die Kurvenform von $R(E)$ gebunden. Im Modell kann dies zu einer verän-

dernten Lage des Kreuzungspunktes führen. Zuletzt ist nicht auszuschließen, dass Θ zumindest eine schwache Anregungsabhängigkeit aufweist, die zu einer Abweichung gegenüber den mit geringer Anregungsdichte gemessenen Reflektanzspektren führen kann. Auch wenn die absoluten spektralen Positionen in Modell und Experiment etwas von einander abweichen, so kann der in den Messungen beobachtete $\Delta R/R(E)$ -Vorzeichenwechsel in der niederenergetischen FX -Flanke nachvollzogen werden.¹⁵

Die Nulldurchgänge innerhalb der gemessenen $\Delta R/R(t)$ -Transienten im Bereich der Kreuzungspunkte, wie z.B. in Abbildung 5.4 gezeigt, lassen sich im Rahmen des Modells hingegen nicht beschreiben. Vielmehr geht $\Delta R/R(E)$ dann gegen Null (unabhängig von n_X). Ein Wechsel vom positiven in den negativen Bereich bei fester Anregungsenergie könnte durch eine energetische Verschiebung des Kreuzungspunktes erklärt werden, indem sich z.B. Θ im Laufe des Rekombinationsprozesses ändert. Im Bereich dieser spektralen Position ist $\Delta R/R$ klein. Möglicherweise könnte ein solcher sonst als vernachlässigbar angenommener Effekt in den Vordergrund treten. Insgesamt muss davon ausgegangen werden, dass in der direkten Nähe des Kreuzungspunktes die Annahme $\Delta R/R \propto n_X$ lokal nicht mehr gültig ist. Dieses Verhalten deckt sich gut mit der experimentellen Beobachtung aus dem vorherigen Abschnitt, dass der berechnete Wert der zirkularen Polarisation P_σ in einer solchen Situation nicht mehr sinnvoll ist.

Wie lässt sich nun die zeitliche Entwicklung von n_X und damit die von $\Delta R/R$ beschreiben? In Abbildung 5.7 ist eine $\Delta R/R$ -Messung an MS2 in der Nähe des Minimums von $R(E)$ mit einer Anregungsenergie von $E_0 = 3,4935$ eV gezeigt. Aufgetragen ist der Mittelwert $(I_{++} + I_{+-})/2$, was dem Transienten einer Messung in unpolarisierter Konfiguration entspricht. Der Transient zeigt einen nichtexponentiellen Abfall. Mit der Annahme eines exponentiellen Rekombinationsprozesses, wie bei Hess et al. [1998] gezeigt, lässt sich nur die späte zeitliche Entwicklung beschreiben, wenn die Ladungsträgerbesetzung größtenteils abgeklungen ist. In Abbildung 5.7 ist dieser Fall in blau dargestellt. Die verwendete Zerfallszeit beträgt $\tau = 187$ ps. Um den in den Messungen beobachteten schnelleren Zerfall in

¹⁵ Würden beide Exzitonen gleichermaßen angeregt werden, so würde es aufgrund der Verringerung der FX_B -Amplitude einen weiteren Kreuzungspunkt in der hochenergetischen FX_A -Flanke geben, wie bei Hess et al. [1998] gezeigt. Dieser Fall würde im Modell erst ab $n_{X_B}/n_{X_A} \approx 2/3$ auftreten und ist im Experiment nicht zu beobachten.

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

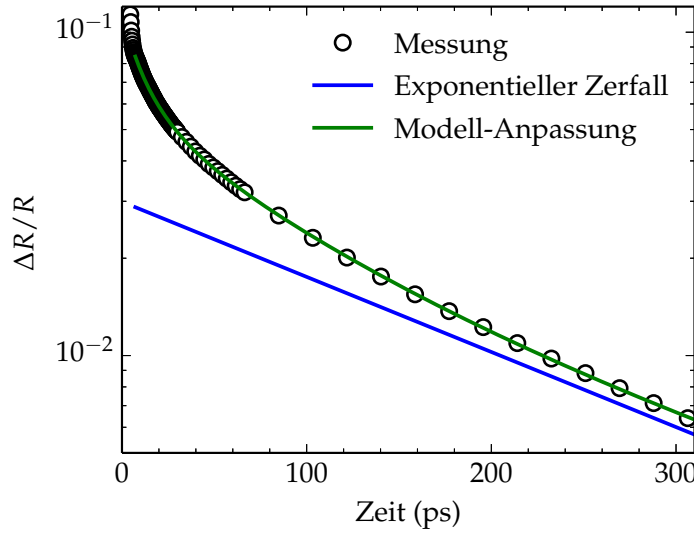


Abbildung 5.7: $\Delta R/R$ -Messung mit unpolarisierter Konfiguration an MS2 (bei $T = 20$ K) bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 3,4935$ eV in der Nähe des Minimums des FX_A -Spektrums. Mit einem exponentiellen Zerfall (Zerfallszeit 187 ps, nach unten verschoben) kann nur das Verhalten zu späten Zeiten beschrieben werden. Im Rahmen des $\Delta R/R$ -Modells lässt sich der Transient durch Berücksichtigung des Einfangs freier Exzitonen durch neutrale Donatoren gut anpassen.

den anfänglichen 50–100 ps zu beschreiben, muss die Rekombination detaillierter betrachtet werden.

Die Rekombinationsdynamik in Halbleitern kann unter Berücksichtigung von Elektronen, Löchern, freien und gebundenen Exzitonen und Donatoren, wie z.B. bei Brandt et al. [1998] diskutiert, durch ein System fünf gekoppelter Differentialgleichungen beschrieben werden. Da in GaN bei niedrigen Temperaturen Exzitonen dominant sind, wird im Folgenden die Betrachtung auf freie Exzitonen mit der Dichte $n_X(t)$ und donatorgebundene Exzitonen (D^0X) mit der Dichte $n_{DX}(t)$ reduziert. Die Dynamik lässt sich dann über das nichtlineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{dn_X(t)}{dt} &= -\frac{n_X(t)}{\tau_X} - b_c n_D^0(t) n_X(t) + \frac{n_{DX}(t)}{\tau_e} \\ \frac{dn_{DX}(t)}{dt} &= -\frac{n_{DX}(t)}{\tau_{DX}} + b_c n_D^0(t) n_X(t) - \frac{n_{DX}(t)}{\tau_e} \end{aligned} \quad (5.7)$$

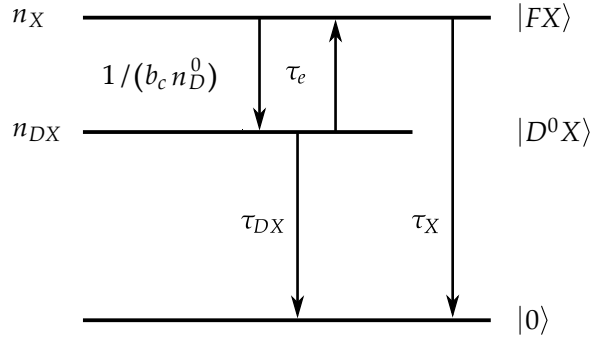


Abbildung 5.8: Kopplung freier und donatorgebundener Exzitonen mit den charakteristischen Zeiten.

beschreiben. Dabei stehen τ_X und τ_{DX} für die effektiven Rekombinationszeiten (die sowohl strahlende als auch nicht-strahlende Rekombination enthalten) der freien bzw. gebundenen Exzitonen. Die Terme an zweiter Stelle beschreiben jeweils den Einfang freier Exzitonen durch neutrale Donatoren mit der Dichte n_D^0 . b_c steht für den Einfangkoeffizienten. Mit der Annahme, dass die Donatoren bei tiefen Temperaturen als näherungsweise unionisiert betrachtet werden können gilt

$$n_D^0(t) = n_D - n_{DX}(t) . \quad (5.8)$$

n_D steht für die absolute Donatorkonzentration. Die Dissoziation gebundener Exzitonen in neutrale Donatoren und freie Exzitonen wird über die Zeitkonstante τ_e beschrieben. In Abbildung 5.8 ist das gekoppelte System von D^0X und FX schematisch dargestellt.¹⁶

Über die Lösung der Gleichungen 5.7 mit den Anfangsbedingungen

$$n_X(0) = n_X^0 \quad \text{und} \quad n_{DX}(0) = 0 \quad (5.10)$$

für eine optisch angeregte FX -Dichte n_X^0 erhält man $n_X(t)$ und damit $\Delta R/R(t)$

¹⁶ Für den Fall, dass der Einfang freier Exzitonen aufgrund einer geringen Donatorkonzentration vernachlässigt werden kann vereinfacht sich das Gleichungssystem 5.7 zu

$$\frac{dn_X}{dt} = -\frac{n_X}{\tau_X} . \quad (5.9)$$

Der FX -Zerfall ist dann alleine durch die Rekombinationszeit bestimmt und erfolgt einfach-exponentiell, wie bei $\Delta R/R$ -Messungen von Hess et al. [1998] beobachtet.

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

über Gleichung 5.6. Für Probe MS2 zeigt Abbildung 5.7 in grün einen so berechneten $\Delta R/R$ -Transient, mit dem sich der experimentell beobachtete Verlauf nach Abklingen des kohärenten Kopplungs-Artefaktes sehr gut anpassen lässt. Da für einen gegebenen Transienten E_0 als fest angenommen werden kann, lässt sich m' als einfacher Parameter verwenden. Die Einbeziehung des Donatoreinfangs in die Beschreibung der Dynamik ist notwendig, um das nicht-exponentielle Verhalten zu erklären. Die Einfangterme in den Gleichungen 5.7 hängen sowohl von $n_X(t)$ als auch von $n_{DX}(t)$ ab und führen zu einer zeitlich nicht konstanten Änderung der FX -Dichte. Aufgrund der starken Anregung im Experiment ist die Anzahl der unbesetzten neutralen Donatoren nicht konstant groß, sondern nimmt durch den Einfang freier Exzitonen mit der Zeit ab. Zu Beginn fällt $n_X(t)$ daher deutlich schneller als zu späteren Zeitpunkten ab. Die damit verbundene „Durchbiegung“ der Transienten in logarithmischer Darstellung tritt deutlich hervor.¹⁷

In dem hier betrachteten System ist die Kopplung der Exzitonen sehr stark. Die drei Zeitkonstanten τ_{DX} , τ_X und τ_e haben im wesentlichen Einfluss auf die späte zeitliche Entwicklung, wenn sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen FX - und D^0X -Besetzung eingestellt hat. Alleine aus der Anpassung eines einzelnen FX -Transienten lassen sich nicht alle Zeitkonstanten eindeutig bestimmen. Das bedeutet, dass sich in der Anpassung nicht unterscheiden lässt, ob etwa die FX - oder die D^0X -Rekombination besonders effizient abläuft und somit die Dynamik dominiert. In beiden Fällen lässt sich durch eine entsprechende Wahl der Zeitkonstanten die gleiche (durch den Einfang dominierte) Transientenform erreichen. Für die eindeutige Festlegung wäre die gleichzeitige Anpassung eines D^0X -Transienten nötig (wie bei Hauswald et al. [2013] für zeitaufgelöste PL-Untersuchungen an GaN-Nanodrähten gezeigt). Für die effektive D^0X -Lebensdauer erwartet man eine relativ lange Zeit in der Größenordnung einer Nanosekunde [Monemar et al. 2008, Korona 2002]. Da die D^0X -Rekombination hier experimentell nicht zugäng-

¹⁷ Für schwache Anregung, wenn $n_X \ll n_D$ (und damit auch $n_{DX} \ll n_D$) gilt, hängt die Geschwindigkeit des Einfangs nicht mehr von n_{DX} ab. Die Einfangterme aus Gleichung 5.7 lassen sich dann als $\pm n_X(t)/\tau_c$ mit der konstanten Einfangzeit

$$\tau_c = \frac{1}{b_c n_D} \quad (5.11)$$

schreiben und werden somit linear in der Exzitondichte. Die zeitliche Entwicklung der FX -Besetzung erfolgt dann exponentiell mit einer zusätzlichen Zeitkonstante für den Donatoreinfang.

n_D	$1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
τ_{DX}	1 ns
Freie Parameter:	
m'	$3,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$
τ_X	103 ps
τ_e	65 ps
b_c	$2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{ps}$
n_X^0/n_D	2,2

Tabelle 5.2: Anpassungsparameter des $\Delta R/R$ -Transienten für MS2 bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 3,4935 \text{ eV}$ und $T = 20 \text{ K}$.

lich ist und außerdem exakte Werte der Zeitkonstanten in dieser Diskussion nicht entscheidend sind, wird ein fester Wert von $\tau_{DX} = 1 \text{ ns}$ angenommen. Die anderen Zeitkonstanten gehören zu den freien Parametern.

Die Anpassungsparameter des gezeigten $\Delta R/R$ -Transienten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die effektive FX -Rekombinationszeit wurde als $\tau_X = 103 \text{ ps}$ ermittelt. Werte dieser Größenordnung wurden in GaN-Schichten bei niedrigen Temperaturen auch bei Korona [2002] und Monemar et al. [2008] beobachtet. Diese relativ kurze Zeit deutet auf eine Dominanz der nicht-strahlenden Rekombination hin. Aus der Anpassung erhält man für den Einfangkoeffizienten $b_c = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{ps}$, was in der gleichen Größenordnung wie bei den Untersuchungen von Korona [2002] liegt. Im Grenzfall schwacher Anregung würde dies eine Einfangzeit von $\tau_c = 1/(b_c n_D) = 37 \text{ ps}$ bedeuten. Der Einfang läuft etwas schneller ab als die Dissoziation mit $\tau_e = 65 \text{ ps}$ und auch als die FX -Rekombination, was ebenfalls zu den Ergebnissen von Korona [2002] passt. Keine der erhaltenen Zeitkonstanten entspricht exakt der Zerfallszeit von 187 ps des in Abbildung 5.7 (in blau) gezeigten exponentiellen Zerfalls, der den Verlauf für größere Verzögerungszeiten gut beschreibt. Der Grund hierfür ist, dass durch die starke Kopplung im dynamischen Gleichgewicht der Zerfall durch eine effektive Zeitkonstante bestimmt wird, die alle beteiligten Zeiten enthält. Für das Verhältnis von Anregungsdichte und Donatorkonzentration erhält man $n_X^0/n_D = 2,2$. Geht man von einer angeregten Ladungsträgerdichte von mindestens $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

5.2 Transientenform und Wahl der Anregungsenergie

aus (vergleiche Abschnitt 4.5), bedeutet dies für die Dotierkonzentration eine untere Grenze von rund $0,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert passt gut zur nominellen Dotierkonzentration von $n_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen auch Anpassungen von Messungen an anderen spektralen Positionen mit $\Delta R/R < 0$, die hier nicht gezeigt werden. Es lassen sich Zeitkonstanten in der gleichen Größenordnung und ein vergleichbares Verhältnis n_X^0/n_D ermitteln.

Das Verhalten in den unpolarisierten $\Delta R/R$ -Messungen lässt sich also insgesamt gut durch das diskutierte Modell erklären und kann direkt durch die Dynamik der gekoppelten Exzitonen beschrieben werden. Dies unterstreicht die Gültigkeit der Annahme, dass $\Delta R/R \propto n_X$ ist. Die zuvor gemachten Näherungen, dass sich durch die Anregung nur die FX_A -Amplitude ändert und die Kurvenform und insbesondere die spektrale Position erhalten bleibt, sind offensichtlich geeignet für Messungen abseits des Kreuzungspunktes.

Mit diesem Befund kann nun der polarisierte Fall diskutiert werden. $n_{X\uparrow}$ und $n_{X\downarrow}$ stehen für die Dichten einer spinpolarisierten Exzitonbesetzung. Ordnet man diese $\Delta R/R$ -Transienten mit den Polarisationskonfigurationen $\sigma^+\sigma^+$ bzw. $\sigma^+\sigma^-$ zu, so gilt mit Gleichung 5.6 für den Grad der zirkularen Polarisation

$$P_\sigma = \frac{\Delta R/R_{++} - \Delta R/R_{+-}}{\Delta R/R_{++} + \Delta R/R_{+-}} = \frac{n_{X\uparrow} - n_{X\downarrow}}{n_{X\uparrow} + n_{X\downarrow}}. \quad (5.12)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Definition der Spinpolarisation P_s . Die Anpassung des Zerfalls der zirkularen Polarisation gemessener $\Delta R/R$ -Transienten gibt also direkt die (durch die Spin-Flip-Zeit festgelegte) Spinlebensdauer wieder. Unter der Voraussetzung, dass die Anregung nicht im Bereich des Kreuzungspunktes liegt, wo die Linearität von R_x in n_X nicht mehr angenommen werden kann, ist diese „konventionelle“ Auswertung also zulässig. Eine Extraktion der Spinbesetzung aus den Transienten mit Hilfe einer umfassenderen Modellbetrachtung würde eine deutlich aufwendigere Beschreibung erfordern. Die gekoppelten Differentialgleichungen 5.7 müssten zunächst um Terme mit der Spin-Flip-Zeit τ_{sf} , analog zu Gleichung 2.21 in Unterabschnitt 2.3.2, erweitert werden. Zusätzlich müssten durch die Möglichkeit unabhängiger Elektron- und Lochspinflipvorgänge auch Übergänge zu den dunklen exzitonischen Zuständen $|0\rangle$ und $|\pm 2\rangle$ mit einbezogen werden (wie z.B. bei Ostatnický et al. [2007] und Brimont et al. [2008b] beschrie-

ben). Dies würde die Anzahl der Differentialgleichungen und Parameter deutlich erhöhen. Mit den hier verfügbaren Daten (neben dem D^0X sind auch die dunklen Zustände über die Reflektanzspektroskopie nicht direkt zugänglich) würde dies zu einer Überbestimmung des Problems führen und keine eindeutige Anpassung erlauben. Da sich gezeigt hat, dass unter entsprechenden experimentellen Bedingungen die $\Delta R/R$ -Transienten die Exzitonbesetzung direkt wiedergeben, ist für das Verständnis der spinpolarisierten Messungen eine Modellierung der kompletten Dynamik nicht notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher von einer solchen Analyse abgesehen.

5.2.3 Wahl der Anregungsenergie

Für die Wahl der relativen energetischen Lage der Anregungsenergie im Reflektanzspektrum gelten zusammengefasst also folgende Bedingungen: Auf der hochenergetischen Seite verschwindet die Polarisation bei großem $\Delta R/R$ vollständig. Im mittleren Bereich in der Nähe des Minimums der Reflektanzkurve ist $\Delta R/R$ am größten. Hier ist jedoch auch das kohärente Artefakt maximal und überlagert in beiden Polarisationskonfigurationen die Transienten in den ersten Pikosekunden. Zudem ist die Anfangspolarisation gering. Hoch auf der niederenergetischen Flanke des FX_A -Spektrums, wo $\Delta R/R < 0$ gilt, ist die zirkuläre Anfangspolarisation größer als auf der hochenergetischen. Gleichzeitig ist jedoch das absolute $\Delta R/R$ deutlich kleiner und somit das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter. Dies kann in Kauf genommen werden, solange die Polarisationsmessung noch mit ausreichender Reproduzierbarkeit durchgeführt werden kann. Aufgrund der Modellbetrachtung ist zu erwarten, dass sich die Spinlebensdauer direkt aus dem Grad der zirkulären Polarisation P_σ ableiten lässt, wenn nicht in der Nähe des Kreuzungspunkts gemessen wird, an dem der $\Delta R/R$ -Nulldurchgang auftritt. In einem solchen Fall ist die Annahme, dass $\Delta R/R \propto N$ nicht mehr gültig. Insbesondere verläuft die Reflektanzkurve nicht monoton, was zu komplizierteren Transienten führt. Außerdem kann dann die Spinrelaxationszeit nicht einfach über die Anpassung von P_σ ermittelt werden. Im Folgenden wird daher angestrebt, die Anregungsenergie so zu wählen, dass sie in der niederenergetischen, abfallende Flanke der exzitonischen Resonanz mit negativem $\Delta R/R$ liegt. Charakteristisch für diese relative Lage ist, dass, wie in Abbildung 5.4 exemplarisch gezeigt, das kohärente Artefakt

bei entgegengesetzten zirkularen Polarisationen $\sigma^+\sigma^-$ gerade verschwindet.

5.3 Spinlebensdauern in GaN

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zur Spinlebensdauer vorgestellt. Der Einfluss von Dotierkonzentration und Materialqualität stehen im Mittelpunkt.

5.3.1 MBE-Schichten

Abbildung 5.9 zeigt die Transienten der spinaufgelösten $\Delta R/R$ -Messungen für die beiden MBE-GaN-Schichten MS1 und MS2 bei einer Temperatur von 20 K. Die Messungen wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Wie zuvor diskutiert, wurde die Laserwellenlänge für beide Proben so gewählt, dass die Anregungsenergie in der niederenergetischen Flanke des FX_A -Reflektanzspektrums liegt und das kohärente Kopplungs-Artefakt in $(\sigma^+\sigma^-)$ -Konfiguration gerade verschwindet. Im unteren Teil der Abbildung ist jeweils der aus den Transienten (nach Gleichung 4.5) ermittelte Verlauf der zirkularen Polarisation in Abhängigkeit der Verzögerungszeit aufgetragen. Jede der im Folgenden besprochenen Messungen besteht aus einer Abfolge von Einzelmessungen mit wechselnder Polarisationskonfiguration nach dem Schema $[\sigma^+\sigma^+/\sigma^+\sigma^+/\sigma^+\sigma^-/\sigma^+\sigma^-/\dots]$. Aus den Einzelmessungen wurden, um möglichen (leichten) Änderungen der experimentellen Bedingungen während der (über mehrere Stunden laufenden) Gesamtmessung Rechnung zu tragen, jeweils die Zerfallszeit der Polarisation bestimmt und anschließend gemittelt. In den Abbildungen werden jeweils repräsentative Einzelmessungen, zusammen mit den korrespondierenden Zeitkonstanten, gezeigt.

Die dargestellten Messungen zeigen für beide Proben ein annähernd identisches Verhalten. Die $\Delta R/R$ -Transienten beider Polarisationskonfigurationen verlaufen nach Abklingen des kohärenten Artefakts im negativen Bereich. Der anfängliche Intensitätsunterschied zwischen $\Delta R/R_{++}$ und $\Delta R/R_{+-}$ ist nach etwas mehr als hundert Pikosekunden nicht mehr zu erkennen. Die Anfangspolarisation ist in beiden Proben gering und beträgt weniger als 10 %. Dies ist der Polarisationsgrad zum Zeitpunkt, an dem das kohärente Artefakt vollständig abgeklungen ist, gewählt etwa 10 ps nach dem Maximalwert des Artefakts in $\Delta R/R_{++}$, der durch die

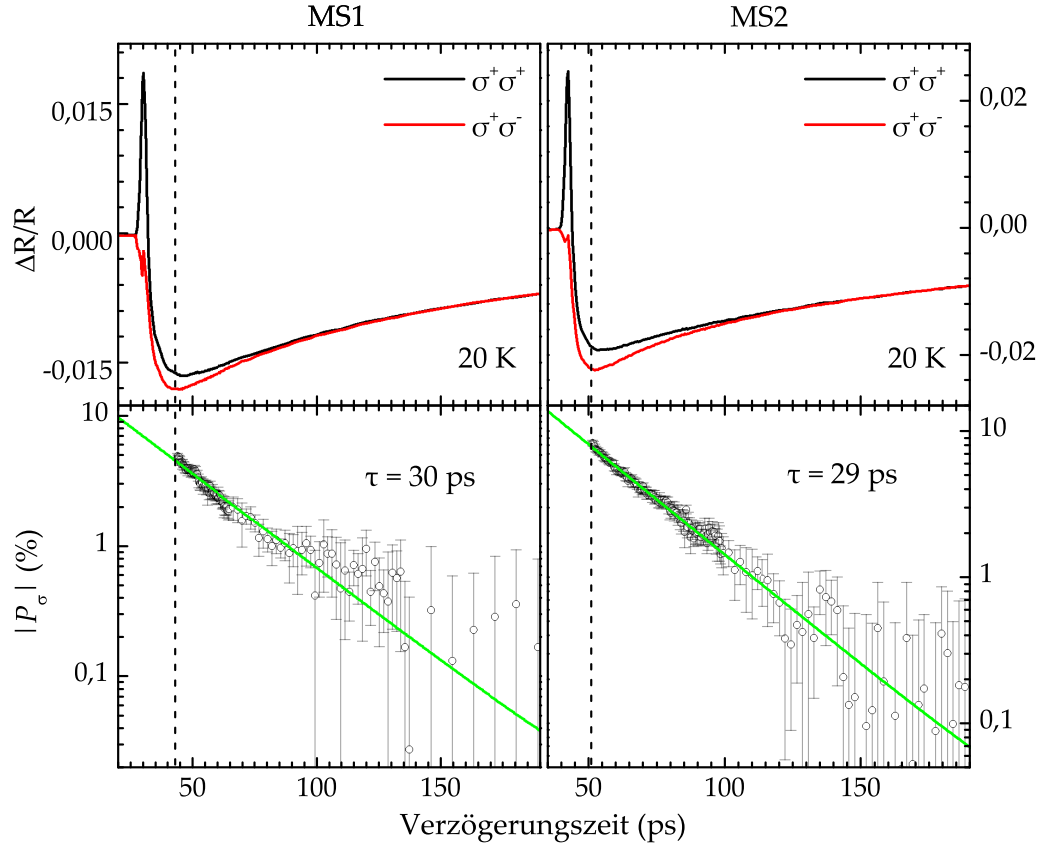


Abbildung 5.9: Oben: Spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Transienten links für MS1 ($n_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und rechts für MS2 ($n_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) bei $T = 20$ K mit einer Laserenergie von 3,4915 eV. Unten: Die zugehörigen Verläufe des zirkularen Polarisationsgrades können jeweils gut mit einem einfachen exponentiellen Zerfall angepasst werden. Mit den gestrichelten Linien sind die Anfangszeitpunkte der Anpassungen gekennzeichnet. Der Mittelwert der Zerfallszeiten der Polarisation, die sich jeweils aus einer Reihe aufeinanderfolgender Messungen ergeben, liegen bei 31 ± 3 ps bzw. 32 ± 3 ps.

vertikalen gestrichelten Linien gekennzeichnet ist. Hier ist $\Delta R/R(t)$ maximal negativ, die Transienten gehen anschließend monoton gegen Null. Ursachen dafür, dass die theoretisch mögliche Anfangspolarisation von 100 % nicht zu beobachten ist, können eine ungünstige Wahl der Anregungsenergie (vergleiche Unterabschnitt 5.2.1), oder die nicht-selektive Anregung der aufgespaltenen Valenzband-

Zustände sein. Beides ist bei den hier gezeigten Messungen nicht zu erwarten. Wichtiger dürfte sein, dass für $\mathbf{k} > 0$ auch bei selektiver FX_A -Anregung FX_B erzeugt werden können, deren Spinausrichtung entgegengesetzt ist. In diesem Fall sind die optischen Auswahlregeln (die für die Bandlücke mit $\mathbf{k} = 0$ formuliert sind, vergleiche Abbildung 2.6 in Unterabschnitt 2.3.1) nur noch näherungsweise gültig. Ursache ist die Mischung der Valenzband-Zustände, die die Selektivität der Anregung vermindert [Ostatnický et al. 2007, Brimont et al. 2008b]. A- und B-Exzitonen sind aus gemeinsamen Leitungsband-Zuständen zusammengesetzt. Durch eine gleichzeitige (σ^+)-Anregung von $|+1\rangle_A$ und $|-1\rangle_B$ werden dann die Elektronenzustände mit $m_s = +1/2$ und die mit $m_s = -1/2$ aufgefüllt. Obwohl keine $|-1\rangle_A$ -Zustände erzeugt werden, die mit (σ^-)-Übergängen assoziiert sind, wird durch die gemeinsamen Leitungsband-Zustände die FX_A -Absorption sowohl für die (σ^+)- als auch (σ^-)-Polarisation modifiziert [Soleimani et al. 2005]. In Anregungs-Abfrage-Experimenten, wie den $\Delta R/R$ -Messungen, kann die gleichzeitige Erzeugung von A- und B-Exzitonen (sei es durch Valenzband-Mischung oder nicht-selektive Anregung) also zu einer verminderten zirkularen Anfangspolarisation führen.

Auch wenn die anfängliche angeregte Spinpolarisation hoch sein sollte, können schnelle, initiale Relaxationsprozesse, die jenseits der zeitlichen Auflösung des Experiments ablaufen, zu der beobachteten Situation führen. Die Auflösung ist hier nicht nur durch die Pulslänge, sondern zu Beginn der Messung auch durch die Anwesenheit des kohärenten Artefakts begrenzt. Wie in Unterabschnitt 2.3.2 besprochen wird in GaN-Schichten eine sehr effektive Lochspinrelaxation erwartet. Bereits zu Beginn der Messung muss daher von einer vollständig depolarisierten Valenzbandbesetzung und damit einer verringerten zirkularen Polarisation ausgegangen werden.

Das Signal-Rausch-Verhältnis ist noch ausreichend, um den Verlauf der Polarisation über etwas mehr als eine Größenordnung mit einem einfachen exponentiellen Zerfall anzupassen. Die Zeitkonstante wird als Spinlebensdauer angenommen und liegt im Mittel der Messreihen für MS1 bei 31 ± 3 ps und für MS2 bei 32 ± 3 ps. Der Unterschied in der Dotierkonzentrationen von 10^{16} bzw. 10^{17} cm^{-3} deutlich unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs ($\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) hat im Rahmen des Fehlers offensichtlich keinen Einfluss auf die Spinlebensdauern.

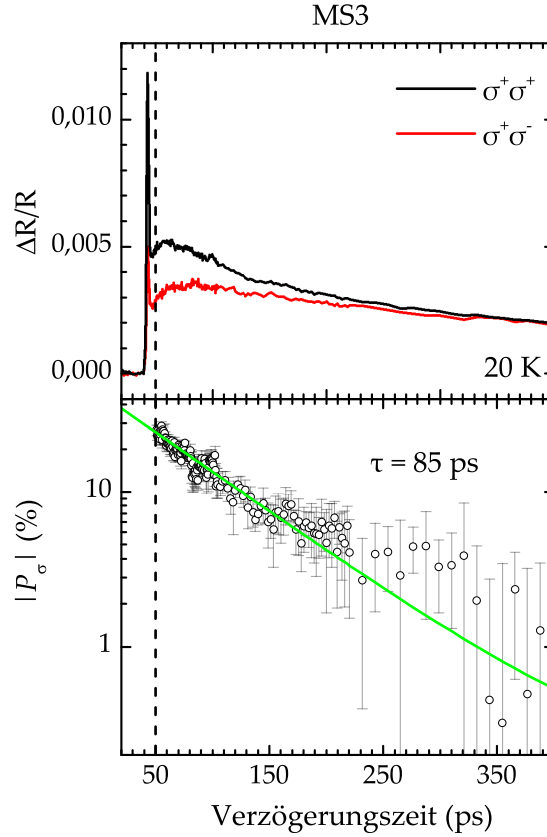


Abbildung 5.10: Oben: Spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Transienten für MS3 ($n_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) bei $T = 20 \text{ K}$. Unten: Die Polarisation in Abhängigkeit der Zeit kann gut mit einem einfach-exponentiellen Zerfall angepasst werden. Die Durchbiegung in der exponentiellen Darstellung wird durch einen Untergrund hervorgerufen. Die mittlere Spinlebensdauer für die hier repräsentierte Messreihe liegt bei $74 \pm 16 \text{ ps}$.

Abbildung 5.10 zeigt eine exemplarische Messung an der hochdotierten Probe MS3. Hier musste eine andere relative Lage der Anregungsenergie gewählt werden, weil aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses im niederenergetischen Spektralbereich keine Messungen mit reproduzierbaren Polarisations transienten möglich waren. Ein kleineres $\Delta R/R$ und damit ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis ist in MS3 grundsätzlich zu erwarten, da in dieser Probe die freien Exzitonen, wie die Reflektanzspektren in Unterabschnitt 3.2.2 zeigen, nur

noch schwach ausgeprägt sind. Die relativ zum Reflektanzspektrum etwas höhere Energie im Vergleich zu den zuvor gezeigten Messungen hat die andere Form der $\Delta R/R$ -Transienten mit positivem Vorzeichen zur Folge. Die Transienten fallen vornehmlich monoton ab und zeigen keinen Nulldurchgang. Das größere Signal, das durch die Wahl der spektralen Lage erzielt wird, erlaubt besser reproduzierbare Messungen, geht jedoch auf Kosten der potentiell größeren Anfangspolarisation. Trotzdem ist diese mit ca. 20–30 % deutlich größer als es bei MS1 und MS2 der Fall ist. Auch hier ist die Anpassung mit einem einfachen exponentiellen Zerfall möglich. Der Polarisationszerfall läuft deutlich langsamer als bei den zuvor diskutierten Proben ab, die Spinlebensdauer beträgt 74 ps. Das Rauschen in der Polarisation ist deutlich stärker und auch die Abweichung der Spinlebensdauern zwischen vergleichbaren Messungen ist größer, was sich in einem deutlich größeren Fehler niederschlägt. Ist die Polarisation schon größtenteils abgeklungen, scheint in der gezeigten Messung ein Untergrund von knapp 1 % bestehen zu bleiben, der nicht mehr sinnvoll vom Rauschen zu trennen ist. Hierbei handelt es sich jedoch nicht etwa um eine tatsächliche Restpolarisation, die mit einer sehr langen Zerfallszeit abklingt. Es handelt sich vielmehr um ein Messartefakt, das durch schwache Drift der Anregungsleistung verursacht wird und sich hier besonders deutlich niederschlägt.¹⁸

Die höhere Dotierung von MS3 führt offensichtlich zu einem langsameren Zerfall der Spinpolarisation. Dieses Verhalten lässt sich im Rahmen des (defektunterstützten) EY-Mechanismus (siehe Unterabschnitt 2.3.2) verstehen. Mit größerer Dotierung schirmen die zusätzlichen Ladungsträger die elektrischen Felder der Versetzungen zunehmend ab. Die Abschirmung führt zu weniger Streuereignissen und damit zu einer reduzierten Spinrelaxation [Jena 2004]. Dass die Lebensdauern in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs lang sind, deckt sich zudem mit den Ergebnissen der Kerr-Messungen aus der Literatur (Beschoten et al. [2001] und z.B. Buß et al. [2010], vergleiche Abschnitt 1.2). Noch größere Dotierkonzentrationen lassen sich mit der verwendeten Methode nicht untersuchen, da sich in den Reflektanzspektren entsprechend hochdotierter Proben keine freien Exzitonen mehr beobachten lassen. Das erwartete Maximum der Spinlebensdauern um den Metall-Isolator-Übergang herum lässt sich daher hier nicht experimentell er-

¹⁸ Diese Drift ist in Grenzen durch Skalierung der Transienten ausgleichbar, ohne dass dabei die Zerfallszeiten der Anpassung verfälscht werden.

fassen. Als mögliche Ursache für das praktisch identische Verhalten der nominell unterschiedlich dotierten Proben MS1 und MS2 kommt in Frage, dass bei tiefen Temperaturen nur ein kleiner Teil der Donatoren ionisiert ist. Ein solches Ausfrieren der Dotierung würde den Unterschied zwischen den Proben reduzieren.

5.3.2 Freistehende Schichten

Abbildung 5.11 zeigt $\Delta R/R$ -Transienten für die beiden freistehenden GaN-Proben FS1 und FS2 und die daraus berechneten zirkularen Polarisationsgrade. Die Laserwellenlänge wurde, wie zuvor bei MS1 und MS2, jeweils so gewählt, dass die Anregungsenergie in der niederenergetischen Flanke der FX_A -Resonanz im Reflektanzspektrum liegt. Die beiden FS-Proben zeigen sehr ähnliche Transienten. In beiden Fällen zeigen die Messungen eine große Anfangspolarisation von mehr als 50 %, allerdings muss nun die Polarisation mit einem zweifach exponentiellen Zerfall angepasst werden. Im Mittel der Messreihen liegt die kurze Zeitkomponente jeweils bei 15 ± 2 ps, die lange Komponente liegt bei 170 ± 15 ps für FS1 und bei 140 ± 15 ps für FS2. Die beiden FS-Proben mit vergleichbaren Materialeigenschaften zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Der im Rahmen der bisher gezeigten Messungen herausstehende biexponentielle Polarisationszerfall ist also in zwei unabhängigen Proben gleichermaßen beobachtbar. Die oben ermittelten Zeiten des einfach-exponentiellen Polarisationszerfalls in den MS-Proben liegen zwischen denen des zwei-komponentigen Zerfalls.

Die kurze Zerfallskomponente wird einer initialen Relaxation zugeschrieben. In der Literatur werden die beiden folgenden Vorgänge als mögliche Ursache genannt. Bar-Ad und Bar-Joseph [1992] zeigen biexponentielle Exzitonspinrelaxation mit differentiellen Transmissions-Experimenten in GaAs/(Al,Ga)As-Mehrfach-Quantentrögen (engl. multiple quantum wells). Die kürzere der beiden Zeitkonstanten wird im Rahmen eines indirekten Spin-Flips der Loch-, die längere der Elektronspinrelaxation zugeschrieben. Einen biexponentiellen Zerfall der (elektronischen) Spinpolarisation zeigen auch Ma et al. [2011] mit $\Delta R/R$ -Messungen in InP-Volumenmaterial, dessen Bandstruktur der von GaAs ähnelt. Sie führen den schnelleren Verlust der Spinpolarisation zu Beginn auf die Relaxation heißer Ladungsträger¹⁹ zurück. Die damit verbundenen Streuprozesse führten zu einem

¹⁹ Nach der Anregung thermalisieren die Ladungsträger auf einer Zeitskala von 0,2–2 ps durch

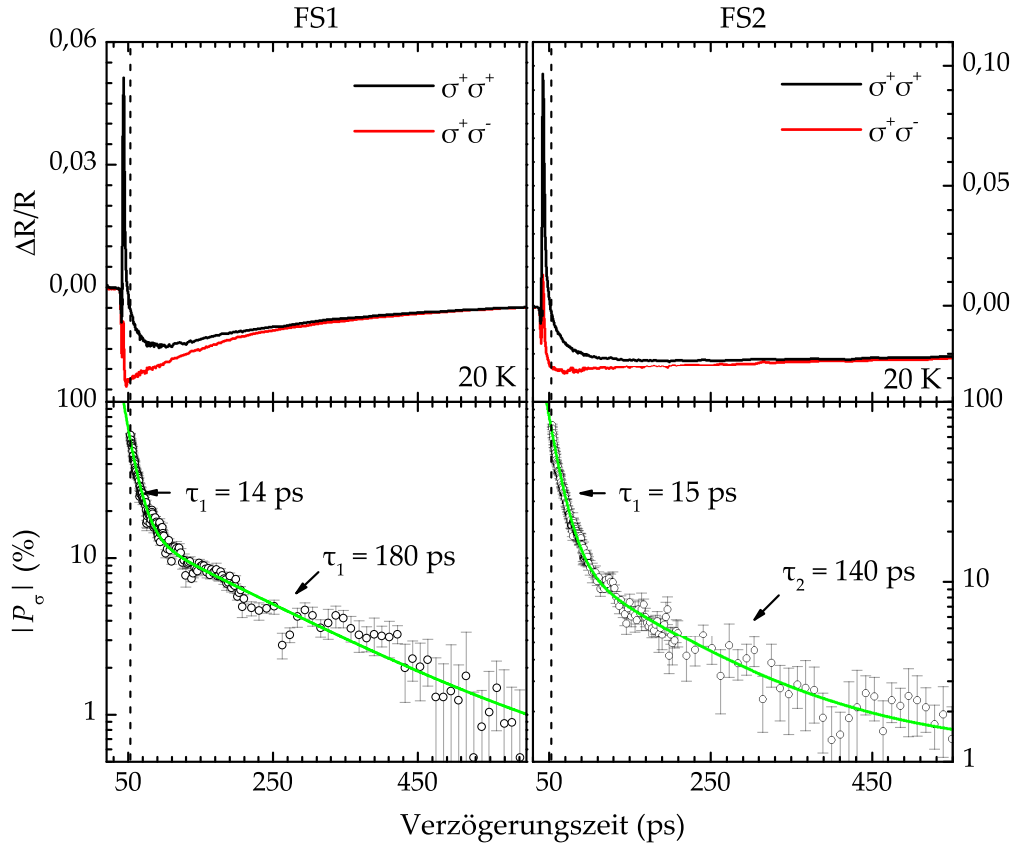


Abbildung 5.11: Oben: Repräsentative spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Einzelmessungen an den frei-stehenden Schichten FS1 (links) und FS2 (rechts). Die Transienten wurden bei 20 K und mit relativ zum FX_A niederenergetischer Anregung aufgenommen. Unten: Das Verhalten der Polarisations transienten lässt sich in beiden Fällen mit einem zweifach exponentiellen Zerfall anpassen. Im Mittel der Messreihen beträgt die kurze Zeitkomponente jeweils 15 ± 2 ps, die lange 170 ± 15 ps für FS1 und 140 ± 15 ps für FS2.

initialen schnellen Zerfall der Spinpolarisation. Die lange Komponente beschreibe hingegen die (elektronische) Spinrelaxation. Bei Bar-Ad und Bar-Joseph ist die

Streuung untereinander. Dabei bilden sie eine Verteilung, der eine Temperatur zugeordnet werden kann, die höher als die des Gitters ist. Bevor die Ladungsträgerrekombination das zeitliche Verhalten dominiert, erfolgt eine Abkühlung dieser heißen Ladungsträgerbesetzung durch Streuung mit Phononen auf einer Zeitskala von 1–100 ps [Shah 1999, Abschn. 1.1].

Zerfallszeit der Lochspinrelaxation immer noch dutzende Pikosekunden lang, was auf die starke Lokalisierung in den Quantentrögen zurückgeführt wird. In Schichten – und insbesondere für GaN – erwartet man jedoch, wie bereits besprochen, eine sehr kurze Lebensdauer des Lochspins im Sub-Pikosekunden-Bereich (vergleiche Unterabschnitt 2.3.2). Auch wenn dieser Prozess in den hier präsentierten Messungen eine Rolle spielen sollte, so ist aufgrund der zeitlichen Auflösung des Experiments und der Überlagerung durch das kohärente Artefakt nicht zu erwarten, dass dies in den Transienten sichtbar wird. Es ist daher wahrscheinlicher, dass der initiale Polarisationszerfall durch die Relaxation heißer Ladungsträger verursacht wird.

Identifiziert man nun die längere Komponente mit der Spinrelaxationszeit, so zerfällt die Spinpolarisation in den FS-Proben deutlich langsamer als in den untersuchten MBE-Schichten. Die Spinrelaxationszeiten sind rund eine halbe Größenordnung länger als die der ebenfalls undotierten Schicht MS1 und immer noch rund doppelt so lang, wie bei der hochdotierten Schicht MS3. Der wesentliche Unterschied zwischen den Proben ist die viel geringere Versetzungsdichte in den FS-Schichten. Diese Beobachtung passt zu dem erwarteten Verhalten im Rahmen des EY-Mechanismus, der im Zusammenhang mit der Exzitonspinrelaxation vielfach diskutiert wird. Die geringere Zahl der Impulsstreuereignisse in defektfreiem Material, bei denen Spin-Flips auftreten können, macht die Spinrelaxation in diesem Fall weniger effizient und führt zu längeren Spinlebensdauern.

5.4 Einordnung der Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spinrelaxationszeiten ordnen sich auf den ersten Blick nicht in das diskutierte Bild der zwei Ergebnisgruppen in der Literatur (siehe Tabelle 1.1) ein. Mit Kerr-Rotation wurden dort elektronische Spinlebensdauern von typischerweise einigen hundert Pikosekunden und bis hin zu 20 ns erzielt. Die exzitonsche Spinrelaxation, gemessen per differentieller Reflektanz-Spektroskopie, erfolgte auf der (Sub-)Pikosekunden-Skala. Insbesondere konnten die letzteren, extrem schnellen Spinrelaxationszeiten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, die sonst durchweg mit der hier verwendeten Methode beobachtet wurden. Die Ergebnisse fallen viel mehr in die Gruppe der längeren

Spinrelaxationszeiten, wie z.B. von 50–400 ps bei [Buß et al. 2009, 2010, 2011]. Es stellt sich die Frage, was die Ursache für die kurzen, an anderer Stelle beobachteten Zeiten ist.

Bei den in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen wurde besonderen Wert auf die Bedingungen der optischen Anregung gelegt. Insbesondere wurden die Lasereigenschaften (auf Kosten der zeitlichen Auflösung) so gewählt, dass die spektrale Breite der Pulse geringer als die der schmalen Exziton-Resonanzen ist. Einerseits ist dies Voraussetzung für die genaue Abstimmung der Anregungsenergie. Viel wichtiger ist jedoch, dass Kontrolle darüber besteht, welche Übergänge angeregt werden. Kuroda et al. [2004] verwenden in ihren ΔR -Untersuchungen Pulse mit 12 meV spektraler Breite und 180 fs Länge. Mit dem Ziel eine resonante Anregung zu erreichen, erfolgt die Auswahl der Laserenergie über die Anpassung an die FX_A -Lumineszenzlinie. Auch Ishiguro et al. [2006] haben kurze Pulse von 200 fs für ihre Reflektanzmessungen verwendet und an die FX_A -Linie angepasst. Welche Übergänge zu den so gemessenen Transienten beitragen, ist zumindest unklar. Eine tatsächlich selektive Anregung ist nicht zu erwarten. Das gleiche gilt für die Vier-Wellen-Mischungs-Experimente von Ishiguro et al. [2007]. Otake et al. [2006] verwenden ebenfalls sehr breite Pulse von 21 meV. Sie regen das akzeptorgebundene Exziton (ABE) resonant an, das 12 meV unterhalb des FX_A liegt. Eine selektive Anregung ist auch hier nicht zu erwarten. Bei den Experimenten von Brimont et al. [2008b] hingegen werden Laserpulse mit einer spektralen Breite (angegeben mit 5,5 meV) verwendet, die die komplette FX_A -Resonanz umfasst, tatsächlich aber kleiner als die Valenzbandaufspaltung ist. Die spektrale Abstimmung erfolgte über die Minimierung der FX_B -Lumineszenz. Prinzipiell ist unter diesen Bedingungen eine selektive Anregung denkbar. Trotzdem tritt in den $\Delta R/R$ -Spektren ein deutliches FX_B -Signal auf. Dieses wird auf die verminderte Selektivität aufgrund der Mischung der Valenzband-Zustände zurückgeführt [Brimont et al. 2008b]. Bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten sind die Pulse also ausnahmslos breiter als die FX -Resonanzen und meist sogar deutlich breiter als der Abstand von freiem A- und B-Exziton (8 meV Leitungsbandaufspaltung).

Was passiert also bei der Anregung mit einem spektral breiten Laserpuls? Nimmt man zunächst an, dass eine (größtenteils) selektive Anregung erfolgt, oder

dass die Exzitonen separat betrachtet werden können, dann kommt die Anregung einer kompletten Exziton-Resonanz durch einen breiten Laser als Ursache für das abweichende Verhalten zu den hier gezeigten Messungen in Frage. Die in Unterabschnitt 5.2.1 diskutierten spektralen Übersichten haben gezeigt, dass in starker Abhängigkeit der Anregungsenergie sehr unterschiedliche Formen und Vorzeichen der $\Delta R/R$ -Transienten auftreten können. Es ist denkbar, dass Messungen, die einen größeren Spektralbereich überdecken, als eine Überlagerung des Verhaltens vieler einzelner, spektral schmalere Ausschnitte zu deuten sind. Mit Hilfe eines erweiterten $\Delta R/R$ -Modells ließe sich möglicherweise abschätzen, ob auf diese Weise Transienten zu Stande kommen können, die sich so stark wie beobachtet vom Verhalten derer mit schmalere Anregung unterscheiden. Welche Bedeutung die Zerfallszeit der zirkularen Polarisation unter solchen Bedingungen hat, ist unklar.

Bei einem noch breiteren Laser erfolgt durch gleichzeitige Anregung eine Überlagerung von A- und B-Exziton. Wie bereits zuvor auf Seite 77 in Unterabschnitt 5.3.1 diskutiert, würden bei σ^+ -Polarisation entsprechend der Auswahlregeln $|+1\rangle_A$ und $|-1\rangle_B$ mit entgegengesetzter Spinausrichtung erzeugt. Dies hätte eine starke Besetzung beider Leitungsband-Zustände zur Folge. Insbesondere sind für $|-1\rangle_A$ die Zustände mit $m_s = +1/2$ bereits befüllt. Die Spinverteilung im Leitungsband ist also von Beginn an in der Nähe des Gleichgewichts oder bereits ausgeglichen. Im Bild indirekter Exzitonspinrelaxation ist die Folge, dass nur wenige – oder, falls A- und B-Exzitonen in gleicher Dichte angeregt wurden, gar keine – Elektronspinflips zwischen den $m_s = \pm 1/2$ -Zuständen stattfinden können. Nur die Spin-Flip-Prozesse zwischen den Valenzband-Zuständen $m_j = \pm 3/2$ können die Besetzung und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten für σ^+ - und σ^- -Übergänge wesentlich ändern. Die Entwicklung der zirkularen Polarisation wird daher durch die Lochspinrelaxation dominiert. Die Elektronspinrelaxation hingegen tritt in den Hintergrund oder spielt gar keine Rolle. Im Rahmen dieser Diskussion kann also eine nicht-selektive Anregung zur Messung der (extrem kurzen) Lochspinrelaxationszeit führen.

Verwendet man einen spektral sehr breiten Laser, so ist also davon auszugehen, dass die Messungen durch eine Anregung der kompletten Exziton-Resonanz und/oder eine nicht-selektive Anregung mehrerer Exzitonübergänge verfälscht

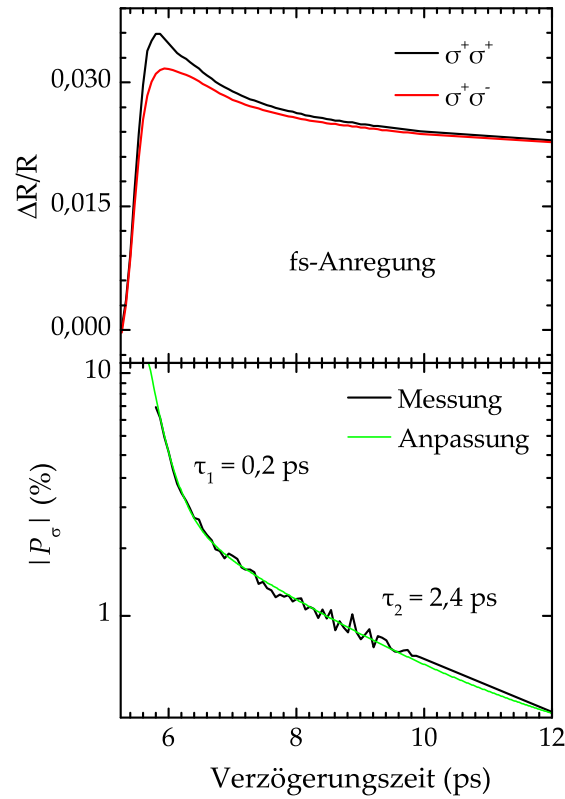


Abbildung 5.12: Oben: $\Delta R/R$ -Messung mit Anregungslaser im Femtosekunden-Betrieb an einer weiteren FS-GaN-Probe, die mit FS1 und FS2 vergleichbare Materialeigenschaften aufweist. Unten: Die Zeitkonstanten der biexponentiellen Anpassung liegen um rund zwei Größenordnungen unterhalb der Zeiten, die – unter sonst sehr ähnlichen experimentellen Bedingungen – im Pikosekunden-Modus beobachtet wurden.

werden. Um zu prüfen, ob die gewählten Anregungsbedingungen die Rolle spielen, die ihnen hier zugesprochen wird, betrachten wir in Abbildung 5.12 eine weitere Messung, die mit kürzeren Pulsen durchgeführt wurde. Der Laser wurde dazu im Femtosekunden-Modus betrieben, die spektrale Breite beträgt rund 14 meV, die Pulslänge liegt bei 200 fs. Gezeigt werden Transienten einer weiteren FS-GaN-Schicht, die in Hinblick auf Versetzungsdichte und Donatorkonzentration mit den Proben FS1 und FS2 vergleichbar ist. Die Messung erfolgte unter ansonsten sehr ähnlichen Bedingungen zu den bisher gezeigten. Die zuvor beschriebene Auswahl

der Anregungswellenlänge im Zusammenhang mit der Transientenform ist unter diesen Bedingungen nicht sinnvoll möglich. Die Anregung erfolgt maximal resonant zum FX_A , es ist daher davon auszugehen, dass auch FX_B angeregt werden. Die zirkulare Polarisierung zeigt einen klar biexponentiellen Zerfall. Die kürzere Komponente geht auf das kohärente Artefakt zurück, da die Zeit im Bereich der Pulslänge liegt.²⁰ Die zweite Zeitkonstante, die der Spinrelaxation zugeschrieben wird, liegt im niedrigen Pikosekunden-Bereich. Sie ist knapp zwei Größenordnungen kleiner als die in den Experimenten im Pikosekunden-Modus beobachteten Zeiten. Dieses Verhalten bestätigen Messungen an weiteren GaN-Schichten, die mit den MBE-GaN-Schichten MS1 und MS2 vergleichbar sind und hier nicht weiter gezeigt werden.

Bei Femtosekunden-Anregung werden auch hier Zerfallszeiten des Polarisationsgrades beobachtet, die sich von Experimenten im Pikosekunden-Betrieb stark unterscheiden und eine extrem schnelle Spinrelaxation suggerieren. Der Unterschied der in Abschnitt 5.3 gezeigten Spinlebensdauern zu den extrem kurzen Zeiten, die von Anderen mit Hilfe differentieller Reflektanzspektroskopie beobachtet wurden, ist also keine Frage sehr unterschiedlicher Materialeigenschaften. Vielmehr geht er auf ungünstig gewählte Anregungsbedingungen zurück. Die Möglichkeit, dass die verschiedenen in der Literatur eingesetzten Methoden sensitiv für elektronische bzw. exzitonische Spinrelaxation sind und dadurch unterschiedliches Verhalten zeigen können, wird nicht in Frage gestellt. Es konnte jedoch widerlegt werden, dass diese Unterscheidung die Ursache für den markanten Unterschied zwischen den diskutierten Ergebnisgruppen in der Literatur ist.

²⁰ Das kohärente Artefakt kann unter bestimmten Bedingungen zur Ableitung einer sehr kurzen Zeitkonstante des Polarisationszerfalls in der Größenordnung der Pulslänge führen (siehe Unterabschnitt 5.2.1, Seite 57). Kuroda et al. [2004] beispielsweise erwähnen dieses Artefakt zwar, zeigen jedoch trotzdem Zerfallszeiten der Spinpolarisation in der Größenordnung der verwendeten Laserpulslänge. Dass das Artefakt in der hier gezeigten Messung jedoch so deutlich identifiziert und von der Spinrelaxation getrennt werden kann deutet darauf hin, dass es als generelle Ursache für die besprochenen extrem kurzen Spinlebensdauern auszuschließen ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Spinrelaxation in GaN-Schichten mit unterschiedlichen Si-Dotierkonzentrationen und Versetzungsdichten mit Hilfe spin- und zeitaufgelöster differentieller Reflektanzspektroskopie präsentiert. Es wurden Spinlebensdauern von 30 bis 170 ps bei tiefen Temperaturen für das freie A-Exziton bestimmt.

In Abhängigkeit der Dotierung ließ sich in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs eine langsamere Spinrelaxation als für schwächer dotierte Proben beobachten. Größere Konzentrationen ließen sich mit der verwendeten Methode nicht untersuchen. Die längsten im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Spinrelaxationszeiten zeigen freistehende GaN-Schichten. Diese weisen eine besonders hohe Materialqualität auf, die sich in einer geringen Versetzungsdichte manifestiert. Die in diesen Proben beobachteten Zeiten reichen an den Bereich der elektronischen Spinrelaxation, beobachtet von Buß et al. [2010] per Kerr-Rotation (in Proben ohne Lokalisierung durch Ionenimplantation), heran. Die langsamere Spinrelaxation in Proben mit geringerer Versetzungsdichte sowie in Proben mit größerer Dotierkonzentration gibt Hinweise darauf, dass der Elliott-Yafet-Mechanismus die Spinrelaxation dominiert. Dieser führt zu Spin-Flip-Prozessen während der Impulsstreuung, insbesondere mit Versetzungen. Durch die Anwesenheit von Dotierelektronen werden die Versetzungen abgeschirmt und die Streuung reduziert. Eine aussagekräftige Einschätzung kann durch weitere Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen erreicht werden.

Insgesamt liegen die beobachteten Spinrelaxationszeiten eineinhalb bis zweieinhalb Größenordnungen über den Zeiten im (Sub-)Pikosenkundenbereich, von denen bisher in GaN mit der hier verwendeten Methode berichtet wurde. Die kate-

gorische Unterteilung der Ergebnisse in der Literatur in lange elektronische Spinlebensdauern, erhalten mit Kerr-Messungen, und extrem kurze exzitonische Spinrelaxation in Reflektanz-/Vier-Wellen-Mischungs-Experimenten, kann hier nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu allen bisherigen Arbeiten, die nicht auf Kerr-Spektroskopie beruhen, wird hier kein extrem schneller Verlust der zirkularen Polarisation beobachtet.

Für die in dieser Arbeit präsentierten Experimente wurden die optischen Anregungsbedingungen sehr sorgfältig gewählt. Neben der Abstimmung der Anregungsenergie innerhalb der FX -Resonanzen, unterstützt durch die Modellierung der differentiellen Reflektanz, wurden insbesondere spektral schmale Laserpulse verwendet. Es wurde gezeigt, dass die in der Literatur beobachteten extrem kurzen exzitonischen Spinrelaxationszeiten eine Folge der optischen Anregungsbedingungen mit spektral breiten Laserpulsen sind. Die hier gezeigte vergleichende Messung unter ebensolcher Anregung (und ansonsten ähnlichen Bedingungen) zeigte einen erheblich schnelleren Zerfall der zirkularen Polarisation im Bereich weniger Pikosekunden. Bei der Verwendung spektral breiter Laserpulse wird hier erwartet, dass im Experiment aufgrund der Überlagerung der gesamten Exzitonresonanz nicht der tatsächliche Zerfall der Spinpolarisation abgebildet wird. Außerdem kann durch eine nicht-selektive Anregung, bei der A- und B-Exziton gleichzeitig erzeugt werden, die extrem schnelle Subpikosekunden-Lochspinrelaxation das Experiment dominieren. Die langsamere Spinrelaxation, wie sie in Kerr-Experimenten beobachtbar ist, ist in den hier gezeigten Reflektanz-Experimenten dann nachweisbar, wenn die Anregungsbedingungen angemessen gewählt werden. Andernfalls können die Messungen verfälscht werden.

Diese Beobachtung löst den scheinbaren Widerspruch zwischen den beiden Ergebnisgruppen in der Literatur auf. Die Unterscheidung von elektronischer und exzitonischer Spinrelaxation hingegen ist nicht als Ursache der beschriebenen Diskrepanz der beobachteten Spinlebensdauern anzusehen. Das bedeutet jedoch keineswegs, dass sich diese nicht unterscheiden können. Die Integration von Kerr-Spektroskopie in den Aufbau des $\Delta R/R$ -Experiments ist daher sehr erstrebenswert (und durchaus möglich, da sich die Methoden stark ähneln). So ließen sich vergleichende Messungen an derselben Probe unter weitgehend identischen experimentellen Bedingungen durchführen, um mehr über das Verhältnis von elektro-

nischer und exzitonischer Spinrelaxation zu lernen. Durch die Aufklärung der notwendigen experimentellen Bedingungen bildet die vorliegende Arbeit die Grundlage für weiterführende Untersuchungen in diese Richtung.

Literaturverzeichnis

- Alemu, A., B. Gil, M. Julier, D. M. Li und C. Courrier (1998). *Optical properties of wurtzite GaN epilayers grown on A-plane sapphire*. Phys. Rev. B, 57(7):3761–3764.
- Awschalom, D. D. und M. E. Flatte (2007). *Challenges for semiconductor spintronics*. Nat. Phys., 3(3):153–159.
- Baibich, M. N., J. Broto, A. Fert und F. V. Dau (1988). *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett, 61(21):2472–2475.
- Bar-Ad, S. und I. Bar-Joseph (1992). *Exciton spin dynamics in GaAs heterostructures*. Phys. Rev. Lett, 68(3):349–352.
- Bennett, B. R., R. Soref und J. del Alamo (1990). *Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP*. IEEE J. Quantum. Electron., 26(1):113–112.
- Beschoten, B., E. Johnston-Halperin, D. Young, M. Poggio, J. Grimaldi, S. Keller, S. DenBaars, U. Mishra, E. Hu und D. Awschalom (2001). *Spin coherence and dephasing in GaN*. Phys. Rev. B, 63:121202 (4 Seiten).
- Binasch, G. und P. Grünberg (1989). *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. B, 39(7):4828–4830.
- Binet, F., J. Duboz, J. Off und F. Scholz (1999). *High-excitation photoluminescence in GaN: Hot-carrier effects and the Mott transition*. Phys. Rev. B, 60(7):4715–4722.
- Blundell, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, New York, 1. Aufl.
- Brandt, O., J. Ringling, K. Ploog, H.-J. Wünsche und F. Henneberger (1998). *Temperature dependence of the radiative lifetime in GaN*. Phys. Rev. B, 58(24):R15977–R15980.

Literaturverzeichnis

- Brimont, C., M. Gallart, O. Crégut, B. Hönerlage und P. Gilliot (2008a). *Excitonic spin relaxation in GaN*. Phys. Stat. Sol. (C), 5(6):2355–2357.
- Brimont, C., M. Gallart, O. Cregut, B. Honerlage und P. Gilliot (2008b). *Experimental investigation of excitonic spin relaxation dynamics in GaN*. Phys. Rev. B, 77:125201 (6 Seiten).
- Brimont, C., M. Gallart, O. Crégut, B. Hönerlage und P. Gilliot (2009a). *Dislocation-enhanced spin relaxation in wurtzite GaN*. J. Lumin., 129:1806–1807.
- Brimont, C., M. Gallart, A. Gadalla, O. Crégut, B. Hönerlage und P. Gilliot (2009b). *Dislocation density and band structure effects on spin dynamics in GaN*. J. Appl. Phys., 105:023502 (6 Seiten).
- Buß, J. H., J. Rudolph, F. Natali, F. Semond und D. Hägele (2009). *Anisotropic electron spin relaxation in bulk GaN*. Appl. Phys. Lett., 95:192107 (3 Seiten).
- Buß, J. H., J. Rudolph, F. Natali, F. Semond und D. Hägele (2010). *Temperature dependence of electron spin relaxation in bulk GaN*. Phys. Rev. B, 81:155216 (5 Seiten).
- Buß, J. H., J. Rudolph, S. Shvarkov, H. Hardtdegen, a. D. Wieck und D. Hägele (2013a). *Long electron spin coherence in ion-implanted GaN: The role of localization*. Appl. Phys. Lett., 102:192102 (4 Seiten).
- Buß, J. H., J. Rudolph, S. Shvarkov, F. Semond, D. Reuter, a. D. Wieck und D. Hägele (2013b). *Magneto-optical studies of Gd-implanted GaN: No spin alignment of conduction band electrons*. Appl. Phys. Lett., 103:092401 (5 Seiten).
- Buß, J. H., J. Rudolph, S. Starosielec, A. Schaefer, F. Semond, Y. Cordier, a. D. Wieck und D. Hägele (2011). *Dyakonov-Perel electron spin relaxation in a wurtzite semiconductor: From the nondegenerate to the highly degenerate regime*. Phys. Rev. B, 84:153202 (5 Seiten).
- Cameron, A. R., P. Riblet und A. Miller (1996). *Spin Gratings and the Measurement of Electron Drift Mobility in Multiple Quantum Well Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 76(25):4793–4796.

- Chichibu, S., H. Okumura, S. Nakamura, G. Feuillet, T. Azuhata, T. Sota und S. Yoshida (1997). *Exciton Spectra of Cubic and Hexagonal GaN Epitaxial Films*. Jpn. J. Appl. Phys., 36:1976–1983.
- Choi, C., Y. Kwon, J. Krasinski, G. Park, G. Setlur, J. Song und Y. Chang (2001). *Ultrafast carrier dynamics in a highly excited GaN epilayer*. Phys. Rev. B, 63:115315 (6 Seiten).
- CODATA, 2006. *Fundamental Physical Constants*. <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/archive2006.html> (2006).
- Datta, S. und B. Das (1990). *Electronic analog of the electro-optic modulator*. Appl. Phys. Lett., 56(7):665–667.
- Demtröder, W. (2007). *Kohärente Strahlungsquellendurch nichtlineare Frequenzverdopplung und Mischung*. In: *Laserspektroskopie*, Kap. 5.7. Springer, Berlin, Heidelberg, 5 Aufl.
- Dyakonov, M. I., Hrsg. (2008). *Spin Physics in Semiconductors*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Dzhioev, R. I., K. V. Kavokin, V. L. Korenev, M. V. Lazarev, B. Y. Meltser, M. N. Stepanova, B. P. Zakharchenya, D. Gammon und D. S. Katzer (2002). *Low-temperature spin relaxation in n-type GaAs*. Phys. Rev. B, 66:245204 (7 Seiten).
- Engl, R. A., J. W. Petrich und G. R. Fleming (1985). *Removal of coherent coupling artifact in ground-state recovery experiments: malachite green in water-methanol mixtures*. J. Phys. Chem., 89(4):618–621.
- Fabian, J., A. Matos-Abiague, C. Ertler, P. Stano und I. Zutic (2007). *Semiconductor Spintronics*. Acta Phys. Slovaca, 57(4 & 5):565–907.
- Fehrenbach, G. W., W. Schäfer, J. Treusch und R. Ulbrich (1982). *Transient optical spectra of a dense exciton gas in a direct-gap semiconductor*. Phys. Rev. Lett, 49(17):1281–1284.
- Ferreira da Silva, A., C. Moysés Araújo, B. E. Sernelius, C. Persson, R. Ahuja und B. Johansson (2001). *Influence of Si doping on optical properties of wurtzite GaN*. J. Phys.: Condens. Matter, 13:8891–8899.

Literaturverzeichnis

- Ferreira da Silva, A. und C. Persson (2002). *Critical concentration for the doping-induced metal–nonmetal transition in cubic and hexagonal GaN*. J. Appl. Phys., 92(5):2550–2555.
- Fischer, A. J., W. Shan, J. J. Song, Y. C. Chang, R. Horning und B. Goldenberg (1997). *Temperature-dependent absorption measurements of excitons in GaN epilayers*. Appl. Phys. Lett., 71(14):1981–1983.
- Flissikowski, T, K. Omae, P. Misra, O. Brandt und H. T. Grahn (2006). *Ultrafast behavior of the polarization filtering in anisotropically strained M-plane GaN films: A time-resolved pump-probe spectroscopy study*. Phys. Rev. B, 74:085323 (6 Seiten).
- Fox, M. (2010). *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, New York, 2. Aufl.
- Grahn, H. T. (1999). *Introduction to semiconductor physics*. World Scientific, Singapore.
- Hauswald, C., T. Flissikowski, T. Gotschke, R. Calarco, L. Geelhaar, H. T. Grahn und O. Brandt (2013). *Coupling of exciton states as the origin of their biexponential decay dynamics in GaN nanowires*. Phys. Rev. B, 88:075312 (5 Seiten).
- Heinz, T. F., S. L. Palfrey und K. B. Eisenthal (1984). *Coherent coupling effects in pump-probe measurements with collinear, copropagating beams*. Opt. Lett., 9(8):359–361.
- Hess, S., R. Taylor, K. Kyhm, J. Ryan, B. Beaumont und P. Gibart (1999). *Femtosecond Exciton Dynamics and the Mott Transition in GaN under Resonant Excitation*. Phys. Stat. Sol. (B), 216(1):57–62.
- Hess, S., F. Walraet, R. Taylor und J. Ryan (1998). *Dynamics of resonantly excited excitons in GaN*. Phys. Rev. B, 58(24):973–976.
- Hutchings, D. C., M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan und E. W. Stryland (1992). *Kramers-Krönig relations in nonlinear optics*. Opt. Quantum. Electron., 24:1–30.
- Ishiguro, T., Y. Toda und S. Adachi (2007). *Exciton spin relaxation in GaN observed by spin grating experiment*. Appl. Phys. Lett., 90:011904 (3 Seiten).

- Ishiguro, T., Y. Toda, S. Adachi, M. Arita und Y. Arakawa (2006). *Transient pump-probe measurements for polarized excitons in strained GaN epitaxial layers*. Phys. Stat. Sol. (B), 243(7):1564–1567.
- Jena, A. von und H. E. Lessing (1979). *Coherent coupling effects in picosecond absorption experiments*. Appl. Phys., 19:131–144.
- Jena, D. (2004). *Spin scattering by dislocations in III-V semiconductors*. Phys. Rev. B, 70:245203 (8 Seiten).
- Julliere, M. (1975). *Tunneling between ferromagnetic films*. Phys. Lett. A, 54A(3):225–226.
- Klingshirn, C. (2005). *Kramers-Kronig Relations*. In: *Semiconductor Optics*, Kap. 6. Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl.
- Kornitzer, K., T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory und S. Porowski (1999). *Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films*. Phys. Rev. B, 60(3):1471–1473.
- Korona, K. (2002). *Dynamics of excitonic recombination and interactions in homoepitaxial GaN*. Phys. Rev. B, 65:235312 (8 Seiten).
- Korona, K. P., A. Wyszomolek, K. Pakula, R. Stepniewski, J. M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wróblewski und S. Porowski (1996). *Exciton region reflectance of homoepitaxial GaN layers*. Appl. Phys. Lett., 69(6):788–790.
- Krishnamurthy, S., M. van Schilfhaarde und N. Newman (2003). *Spin lifetimes of electrons injected into GaAs and GaN*. Appl. Phys. Lett., 83(9):1761.
- Kuroda, T., T. Yabushita, T. Kosuge, A. Tackeuchi, K. Taniguchi, T. Chinone und N. Horio (2004). *Subpicosecond exciton spin relaxation in GaN*. Appl. Phys. Lett., 85(15):3116–3118.
- Lee, J., E. S. Koteles und M. O. Vassell (1986). *Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K*. Phys. Rev. B, 33(8):5512–5516.

Literaturverzeichnis

- Ma, H., Z. Jin, L. Wang und G. Ma (2011). *Electron spin relaxation in intrinsic bulk InP semiconductor*. J. Appl. Phys., 109:023105 (6 Seiten).
- Manzke, G., Q. Peng und K. Henneberger (1998). *Density dependence of the exciton energy in semiconductors*. Phys. Rev. Lett, 80(22):4943–4946.
- Meier, F. und B. P. Zachachrenya, Hrsg. (1984). *Optical Orientation*. North-Holland, Amsterdam.
- Monemar, B (2001). *Bound excitons in GaN*. J. Phys.: Condens. Matter, 13(32):7011–7026.
- Monemar, B., P. P. Paskov, J. P. Bergman, a. a. Toropov, T. V. Shubina, T. Malinauskas und A. Usui (2008). *Recombination of free and bound excitons in GaN*. Phys. Stat. Sol. (B), 245(9):1723–1740.
- Moodera, J. S., L. Kinder, T. Wong und R. Meservey (1995). *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions..* Phys. Rev. Lett., 74(16):3273–3276.
- Morkoç, H. (2008a). *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices - Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth*. WILEY-VCH, Weinheim.
- Morkoç, H. (2008b). *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices - Vol. 2: Electronic and Optical Processes in Nitrides*. WILEY-VCH, Weinheim.
- Muth, J. F., J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars und J. H. C. Casey (1997). *Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements*. Appl. Phys. Lett., 71(18):2572–2574.
- Nemec, P., Y. Kerachian, H. van Driel und A. Smirl (2005). *Spin-dependent electron many-body effects in GaAs*. Phys. Rev. B, 72:245202 (7 Seiten).
- Ostatnický, T., O. Crégut, M. Gallart, P. Gilliot, B. Hönerlage, J.-P. P. Likforman, T. Ostatnický, O. Cregut und B. Honerlage (2007). *Electron- and hole-spin relaxation within excitons in GaAs quantum wells by non-degenerate pump-and-probe measurements*. Phys. Rev. B, 75:165311 (9 Seiten).

- Otake, H, T. Kuroda, T. Fujita, T. Ushiyama, A. Tackeuchi, T. Chinone, J. H. Liang und M. Kajikawa (2006). *Picosecond spin relaxation of acceptor-bound exciton in wurtzite GaN*. Appl. Phys. Lett., 89:182110 (3 Seiten).
- Pässler, R. (2001). *Dispersion-related assessments of temperature dependences for the fundamental band gap of hexagonal GaN*. J. Appl. Phys., 90(8):3956–3964.
- Pässler, R. (2002). *Dispersion-related description of temperature dependencies of band gaps in semiconductors*. Phys. Rev. B, 66:085201 (18 Seiten).
- Pedrós, J., Y. Takagaki, T. Ive, M. Ramsteiner, O. Brandt, U. Jahn, K. Ploog und F. Calle (2007). *Exciton impact-ionization dynamics modulated by surface acoustic waves in GaN*. Phys. Rev. B, 75:115305 (8 Seiten).
- Qiu, Z. Q. und S. D. Bader (2000). *Surface magneto-optic Kerr effect*. Rev. Sci. Instrum., 71(3):1243–1255.
- Schäfer, W., R. Binder und K. Schuldt (1988). *The influence of dynamical correlations in semiconductor plasmas on optical spectra*. Z. Phys. B, 157:145–157.
- Schenk, H. P. D., S. I. Borenstain, A. Berezin, A. Schön, E. Cheifetz, S. Khatsevich und D. H. Rich (2008). *Band gap narrowing and radiative efficiency of silicon doped GaN*. J. Appl. Phys., 103:103502 (5 Seiten).
- Sell, D. D. (1972). *Resolved free-exciton transitions in the optical-absorption spectrum of GaAs*. Phys. Rev. B, 6(10):3750–3753.
- Shah, S. (1999). *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl.
- Shan, W., T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J. J. Song und B. Goldenberg (1995). *Temperature dependence of interband transitions in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett., 66(8):985.
- Shapiro, S. L., Hrsg. (1984). *Ultrashort Light Pulses*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl.
- Shikanai, A., T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino und S. Nakamura (1997). *Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN*. J. Appl. Phys., 81(1):417.

- Soleimani, H. R., S. Cronenberger, M. Gallart, P. Gilliot, J. Cibert, O. Cregut, B. Honerlage und J. P. Likforman (2005). *Direct electron- and hole-spin relaxation measurements in undoped piezoelectric CdTe quantum wells*. Appl. Phys. Lett., 87:192104 (3 Seiten).
- Stępniewski, R., K. P. K. Korona, A. Wyszomolek, J. M. Baranowski, K. Pakuła, M. Potemski, G. Martinez, I. Grzegory und S. Porowski (1997). *Polariton effects in reflectance and emission spectra of homoepitaxial GaN*. Phys. Rev. B, 56(23):15151–15156.
- Stępniewski, R., M. Potemski, A. Wyszomolek, K. Pakuła, J. M. Baranowski, u. J., I. Grzegory, S. Porowski, G. Martinez und P. Wyder (1999). *Symmetry of excitons in GaN*. Phys. Rev. B, 60(7):4438–4441.
- Suzuki, M., T. Uenoyama und A. Yanase (1995). *First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN*. Phys. Rev. B, 52(11):8132–8139.
- Taylor, R. A., S. Hess, K. Kyhm, J. Smith, J. Ryan, G. Yablonskii, E. Lutsenko, V. Pavlovskii und M. Heuken (1999). *Stimulated Emission and Excitonic Bleaching in GaN Epilayers under High-Density Excitation*. Phys. Stat. Sol. (B), 216(1):465–470.
- Torii, K., T. Deguchi, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu und S. Nakamura (1999). *Reflectance and emission spectra of excitonic polaritons in GaN*. Phys. Rev. B, 60(7):4723–4730.
- Träger, F., Hrsg. (2007). *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer, New York.
- Vardeny, Z. und J. Tauc (1981). *Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique*. Opt. Commun., 39(6):396–400.
- Vig, J. R. (1993). *Ultraviolet-ozone cleaning of semiconductor surfaces*. In: Kern, W., Hrsg.: *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, Kap. 6. Noyes Publ., Park Ridge, NJ.
- Viswanath, A. K., J. I. Lee, S. Yu, D. Kim, Y. Choi und C.-h. Hong (1998). *Photoluminescence studies of excitonic transitions in GaN epitaxial layers*. J. Appl. Phys., 84(7):3848–3859.
- Vurgaftman, I. und J. R. Meyer (2003). *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*. J. Appl. Phys., 94(6):3675–3696.

- Žutić, I., J. Fabian und S. Das Sarma (2004). *Spintronics : Fundamentals and applications*. Rev. Mod. Phys., 76:323–410.
- Walsh, A., J. Da Silva und S.-H. Wei (2008). *Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors*. Phys. Rev. B, 78:075211 (5 Seiten).
- Weiner, A. (2009). *Ultrafast-Pulse Measurement Methods*. In: *Ultrafast Optics*, Kap. 3. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Winkler, R. und M. Oestreich (2004). *Spinelektronik - Das Potenzial des Elektronen-spins in der Halbleiterelektronik*. Physik Journal, 3(11):39–44.
- Wolf, S. A., D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton und S. V. Molna (2001). *Spintronics : A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science, 294:1488–1495.
- Wolos, A., Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory und S. Porowski (2011). *Properties of metal-insulator transition and electron spin relaxation in GaN:Si*. Phys. Rev. B, 83:165206 (8 Seiten).
- Wu, M. W., J. H. Jiang und M. Q. Weng (2010). *Spin dynamics in semiconductors*. Phys. Rep., 493:61–236.
- Xu, S. J., W. Liu und M. F. Li (2002). *Direct determination of free exciton binding energy from phonon-assisted luminescence spectra in GaN epilayers*. Appl. Phys. Lett., 81(16):2959–2961.
- Yoshikawa, M., M. Kunzer, J. Wagner, H. Obloh, P. Schlotter, R. Schmidt, N. Herres und U. Kaufmann (1999). *Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy*. J. Appl. Phys., 86(8):4400.
- Yu, Z., S. Krishnamurthy, M. van Schilfgaarde und N. Newman (2005). *Spin relaxation of electrons and holes in zinc-blende semiconductors*. Phys. Rev. B, 71:245312 (5 Seiten).
- Yuasa, S., T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki und K. Ando (2004). *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Nat. Mater., 3(12):868–871.

Literaturverzeichnis

Zimmermann, R. und K. Kilimann (1978). *Dynamical screening and self-energy of excitons in the electron-hole plasma*. Phys. Stat. Sol. (B), 175:175–187.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur Galliumnitrid	8
2.2	Bandstruktur Galliumnitrid	9
2.3	Bandstrukturmodifikation bei starker Anregung	13
2.4	Absorptionsspektrum Halbleiter	15
2.5	Spektrum des Lorentz-Oszillators	16
2.6	Optische Orientierung	17
3.1	Aufbau lineare Reflektanz-Spektroskopie	27
3.2	Kalibrierspektrum	29
3.3	Reflektanz-Spektrum der freien Exzitonen	30
3.4	Photolumineszenz vs. Reflektanz	32
3.5	Übersicht Reflektanzspektren	33
3.6	Temperaturabhängigkeit der freien Exzitonen	34
4.1	Aufbau Anregungs-Abfrage-Experiment	42
4.2	Polarisationsoptik	45
4.3	Laserpuls Eigenschaften	48
4.4	Intensitäts-Autokorrelation	49
4.5	Spektrale Auflösung Lasersystem	50
5.1	Kohärentes Kopplungs-Artefakt	54
5.2	Spektrale Abhängigkeit der Transientenform MS2	58
5.3	Spektrale Abhängigkeit der Transientenform FS1	60
5.4	Detaildarstellung kohärentes Artefakt in FS1	61
5.5	Spektrale Abhängigkeit der Transientenform MS3	62
5.6	$\Delta R/R$ -Modellierung: Spektren	66
5.7	$\Delta R/R$ -Modellierung: Transienten	69

Abbildungsverzeichnis

5.8	Exziton-Kopplung	70
5.9	Spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Messungen für MS1 und MS2	76
5.10	Spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Messungen für MS3	78
5.11	Spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Messungen für FS1 und FS2	81
5.12	Spinaufgelöste $\Delta R/R$ -Messung mit Femtosekunden-Anregung . .	85

Tabellenverzeichnis

1.1	Literaturübersicht Spinrelaxation in Wurtzit-GaN	4
3.1	Übersicht der verwendeten Proben.	25
3.2	Anpassungsparameter der FX -Reflektanzspektren	31
4.1	Pulslänge und spektrale Breite	47
4.2	Reflektanz und Absorption in GaN aus der Literatur	51
5.1	Anpassungsparameter $R(E)$, MS2	65
5.2	Anpassungsparameter $\Delta R/R(t)$ -Modellierung, MS2	72

Probenliste

Bezeichnung	Kürzel	Probe
MBE-Schicht 1	MS1	M9-442
MBE-Schicht 2	MS2	M9-452
MBE-Schicht 3	MS3	M9-499
HVPE-Schicht freistehend 1	FS1	FS-GaN (new)
HVPE-Schicht freistehend 2	FS2	CNS5

Danksagung

Ich kann mich glücklich schätzen über die Möglichkeit, in einer solch fruchtbaren, produktiven und menschlichen Umgebung zu arbeiten, wie sie das Paul-Drude-Institut bietet. Mein Dank gilt

- Prof. Dr. H. Riechert für das Ermöglichen der Durchführung der Arbeit am Paul-Drude-Institut.
- Prof. Dr. H. T. Grahn für die praktische Betreuung.
- Prof. Dr. O. Benson und Prof. Dr. M. Oestreich für die Begutachtung dieser Arbeit.
- Dr. Timur Flissikowski für die intensive Betreuung im Labor, Unterstützung bei der Interpretation der Messungen und bei allen Problemen im wissenschaftlichen Tagesgeschäft.
- Dr. Oliver Brandt für die vielen äußerst hilfreichen Diskussionen und erhellenden Einsichten.
- H. T. Grahn, T. Flissikowski, O. Brandt, K. Reuter und J. M. Wofford für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.
- Dr. Sergio Fernández-Garrido für die Herstellung der MBE-Schichten und Unterstützung bei der Probenauswahl.
- Prof. Dr. Ke Xu vom Suzhou Institute of Nanotech and Nanobionics, Chinese Academy of Sciences für die Bereitstellung der FS-GaN-Proben.
- Dr. U. Jahn für die Ergebnisse der Kathodolumineszenz-Messungen.
- Den fantastischen Kollegen für die zahllosen ersprießlichen (oft auch wissenschaftlichen) Diskussionen.
- Meinen Eltern, meiner Schwester und Katrin Reuter für die immerwährende Unterstützung.